



INDIAN AGRICULTURAL
RESEARCH INSTITUTE, NEW DELHI.

I. A. R. I. 6.

MGIPC—S8—45 AR/52—8-6-53—1,000.

BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1920—1929 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN UND BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

NEUNTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES NEUNTEN BANDES DES HAUPTWERKES



38929

BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG

1949

FRIEDRICH RICHTER

unter Mitarbeit von

GÜNTHER AMMERLAHN

RUDOLF OSTERTAG

HILDEGARD BÄRMANN

MARGARETE BAUMANN

ERNA BEGER

ERNST BEHRLE

INGRID DELITZSCH

ANNELOTTE FRÖLICH

ILSE GAEDE

KARL GRIMM

URSULA JACOBSHAGEN

MARIA KOBEL

ELISABETH MATERNE

HANS RICHTER

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1949 by Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg.

Printed in Germany.

Inhalt.

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen	IX
Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften	XXVIII
Weitere Abkürzungen	XXXI
Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen	XXXI
Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten	XXXII
Erklärungen der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke	XXXII

2. Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IV. Carbonsäuren.

	Seite		Seite
A. Monocarbonsäuren.		2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$	
1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$	3	Cyclopentencarbonsäure $C_5H_8O_2$	30
Cyclopropan-carbonsäure	3	Monocarbonsäuren $C_7H_{10}O_2$ (z. B. Cyclohexencarbonsäuren)	30
Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$ (Cyclobutan-carbonsäure usw.)	5	Monocarbonsäuren $C_8H_{12}O_2$ (z. B. Tetrahydrotoluylsäuren, Norcaran-carbonsäure)	32
Monocarbonsäuren $C_8H_{10}O_2$	6	Monocarbonsäuren $C_8H_{14}O_2$ (z. B. Methylcyclohexenessäuren, Tetrahydroxylylsäure, Laurolessäure, Campholytsäure)	36
Monocarbonsäuren $C_7H_{12}O_2$ (Cyclohexan-carbonsäure usw.)	6	Monocarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_2$ (z. B. Cyclogeraniumsäuren, Campholensäuren, Chrysanthemumsäure, Camphenilansäure)	41
Monocarbonsäuren $C_8H_{14}O_2$ (z. B. Cycloheptan-carbonsäure, Hexahydrotoluylsäuren)	9	Monocarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_2$ (z. B. Dekahydronaphthoesäuren, Camphancarbonsäure)	48
Monocarbonsäuren $C_9H_{16}O_2$ (z. B. Oktahydrozimtsäure, Dihydro- α -campholytsäure)	12	Monocarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$	53
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$ (z. B. Dihydro- β -fencholensäure, Campholsäure, Dihydrochrysanthemum-säure)	15	Monocarbonsäuren $C_{13}H_{22}O_2$	54
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$	20	Monocarbonsäuren $C_{14}H_{24}O_2$	56
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$	21	$C_{15}H_{26}O_2$	57
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{24}O_2$, $C_{14}H_{26}O_2$	23	Monocarbonsäuren $C_{16}H_{28}O_2$ (z. B. Hydnocarpussäure)	57
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{28}O_2$	24	Monocarbonsäuren $C_{17}H_{30}O_2$	57
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_2$ (z. B. Dihydrohydnocarpussäure)	25	Monocarbonsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ (z. B. Chaulmoograsäure)	58
Monocarbonsäuren $C_{17}H_{32}O_2$	27	Monocarbonsäuren $C_{19}H_{34}O_2$ (z. B. Tetrahydronoragathensäure)	61
Monocarbonsäuren $C_{18}H_{34}O_2$ (z. B. Dihydrochaulmoograsäure)	28	Monocarbonsäuren $C_{20}H_{36}O_2$	62
Monocarbonsäuren $C_{19}H_{36}O_2$	29	$C_{21}H_{38}O_2$	62
$C_{20}H_{38}O_2$	29		

	Seite		Seite
3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2$. . .	62	Kupplungsprodukte aus Benzoe-	
Monocarbonsäuren $C_7H_6O_2$	62	säure und Wasserstoffperoxyd	
Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$, $C_9H_{10}O_2$, $C_{10}H_{12}O_2$ (z. B. Perilla-		(Benzopersäure, Dibenzoylper-	
säure, Tricyclensäure)	63	oxyd)	157
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_2$ (z. B.		Kupplungsprodukte aus Benzoe-	
Camphencarbonsäuren, Bornylen-		säure und anorganischen Säuren	
carbonsäuren)	64	(Benzoylschwefelsäure, Ben-	
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{18}O_2$ (z. B.		zoylchlorid, Benzoylbromid,	
Thujylidenessigsäure)	67	Benzoyljodid)	159
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_2$, $C_{14}H_{22}O_2$		Kupplungsprodukte aus Benzoe-	
(Longifolsäure, Isolongifolsäure) .	69	säure und Ammoniak	163
Hinokisäure $C_{15}H_{24}O_2$	70	a) Benzamid	163
Monocarbonsäuren $C_{18}H_{30}O_2$ (z. B.		b) Kupplungsprodukte vom	
Gorlisäure) und $C_{20}H_{34}O_2$ (z. B.		Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHR$ bzw.	
Tetrahydroabietinsäure)	70	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NRR'$ aus Benzamid	
4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$. . .	72	und acyclischen Oxy-Verbin-	
Benzoesäure $C_7H_6O_2$	72	dungen (z. B. N-Methylbenz-	
Kupplungsprodukte aus Benzoe-		amid, N,N-Dimethyl-benz-	
säure und acyclischen sowie		amid, O,O'-N-Tribenzoyl-	
isocyclischen Mono-oxy-Verbin-		[γ -amino-propylenglykol]) . .	165
dungen (z. B. Benzoesäuremeth-		c) Kupplungsprodukte aus Benz-	
ylester, Benzoesäureäthyl-		amid und Oxo-Verbindungen	
ester, Benzoesäureallylester,		bzw. Oxy-oxo-Verbindungen	
Benzoesäurementylester, Ben-		(z. B. N-Oxymethyl-benzamid,	
zoesäurephenylester, Benzoe-		N-Fluorenyliden-benzamid,	
säurebenzylester, Benzoesäure-		γ -Benzamino-butyraldehyd) .	169
cinnamylester, Benzoesäure-		d) Kupplungsprodukte aus Benz-	
naphthylester, Anthranyl-		amid und Mono- und Poly-	
benzoat)	87	carbonsäuren (N-Acetyl-benz-	
Kupplungsprodukte aus Benzoe-		amid, Dibenzamid, Tribenz-	
säure und acyclischen sowie iso-		amid)	171
cyclischen Polyoxy-Verbin-		e) Kupplungsprodukte aus Benz-	
dungen (z. B. Benzoate von		amid und Kohlensäure (z. B.	
Äthylenglykol, Resorcin, Euge-		N-Benzoyl-urethan, Benzoyl-	
enol, Glycerin, Phloroglucin,		harnstoff, Benzoylcyanamid,	
Mannit)	108	N-Methyl-N'-benzoyl-guani-	
Kupplungsprodukte von Benzoe-		din, Benzoylthioharnstoff,	
säure und Oxo-Verbindungen		Benzoylisothiocyanat) . . .	172
sowie Oxy-oxo-Verbindungen		f) Kupplungsprodukte aus Benz-	
(z. B. Methylendibenzoat, Ben-		amid und Glykolsäure (Hip-	
zoylglykolaldehyd, Benzoyl-		pursäure, Benzoyl-glycyl-gly-	
oxyacetophenon, Alizarin-		cin, N-Benzoyliminodiessig-	
benzoat)	127	säure)	174
Kupplungsprodukte aus Benzoe-		g) Kupplungsprodukte aus Benz-	
säure und Carbonsäuren, die an		amid und weiteren acyclischen	
früheren Stellen dieses Hand-		Oxy-carbonsäuren (z. B. Ben-	
buches abgehandelt sind (z. B.		zoylalanin, Benzoylleucin,	
Essigsäure-benzoesäure-anhy-		N,N'-Dibenzoyl-cystin, Ben-	
drid, Benzoesäureanhydrid,		zoylasparagin)	179
Benzoylglykolsäure, Dibenzoyl-		h) Kupplungsprodukte aus Benz-	
weinsäure, Benzoesäure-dehy-		amid und Oxy-oxo-carbon-	
drohydantoin-säure-anhydrid) .	146	säuren (δ -Benzamino-lävalin-	
Kupplungsprodukte aus Benzoe-		säure-äthylester)	186
säure und acyclischen Oxyami-		i) Kupplungsprodukte aus Benz-	
nen, Oxyaminocarbonsäuren		amid und acyclischen Oxy-	
usw. (z. B. Benzoesäure-		sulfonsäuren, Oxy-aminen usw.	
[β -amino-äthylester], Benzoyl-		(z. B. N-Benzoyl-aurin,	
cholin, Stovain, Dibenzoyloxy-		N-Benzoyl-tetramethylen-	
propylamin, [β -(O,N-Diäthyl-		diamin, N-Hippuryl-benzamid,	
hydroxylamino)-äthyl]-		N $^{\alpha}$ -Benzoyl-ornithin, Diben-	
benzoat)	151	zoyl-arginin, N,N'-Dibenzoyl-	
		lysin)	186

	Seite		Seite
k) Kupplungsprodukte aus Benzamid und anorganischen Sauerstoffsäuren (z. B. N-Chlorbenzamid)	195	Trichlorbenzoesäuren	229
l) Kupplungsprodukte aus Benzoesäure, Ammoniak und Halogenwasserstoffsäuren (Benzamidchlorid)	195	Pentachlorbenzoesäure	230
m) Verbindungen, die sich von der Isoform des Benzamids $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OH$ ableiten (z. B. Benziminomethyläther, O,N-Dibenzoyl-isobenzamid, N-Methyl-benzimidchlorid)	195	c) Brom-Derivate	230
n) Benzonitril	196	2-Brom-benzoesäure	230
o) Kupplungsprodukte aus 1 Mol Benzoesäure und 2 Mol Ammoniak (z. B. Benzamidin)	199	3-Brom-benzoesäure	232
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydroxylamin	201	4-Brom-benzoesäure	233
a) Derivate des O-Benzoyl-hydroxylamins (Benzoate von Aldoximen und Ketoximen, ferner Oxaldihydroxamsäure-dibenzoat usw.)	201	Chlorbrombenzoesäuren	236
b) N-Benzoyl-hydroxylamin und Derivate (z. B. Benzhydroxamsäure bzw. Benzhydroximsäure, Benzhydroxamsäurebenzoat, Benzhydroximsäurechlorid)	213	Dibrombenzoesäuren	237
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und weiteren Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (Tribenzoylderivat der Pericyanilsäure)	214	Chlordibrombenzoesäure	238
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydrazin (Benzoesäurehydrazid, Acetaldehyd-benzoylhydrazon, Acetylbenzhydrazid, N,N'-Dibenzoyl-hydrazin, 1-Benzoyl-semicarbazid, Brenztraubensäure-benzoylhydrazon)	214	Tribrombenzoesäure	238
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Diimid $HN:NH$ sowie Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 (z. B. Dibenzoyldiimid, Benzazid)	219	Tetrabrombenzoesäure	239
Kupplungsprodukt aus Benzoesäure und einer Stickstoff-Phosphor-Verbindung (Triäthylphosphin-benzoylimid)	220	Pentabrombenzoesäure	239
Substitutionsprodukte der Benzoesäure	220	d) Jod-Derivate	239
a) Fluor-Derivate	220	2-Jod-benzoesäure	239
Fluorbenzoesäuren	220	2-Jodoso-benzoesäure	239
b) Chlor-Derivate	221	2-Jodo-benzoesäure	239
2-Chlor-benzoesäure	221	3-Jod-benzoesäure	240
3-Chlor-benzoesäure	223	4-Jod-benzoesäure	240
4-Chlor-benzoesäure	225	Chlorjodbenzoesäuren	241
Dichlorbenzoesäuren	228	Bromjodbenzoesäuren	241
		Dijodbenzoesäure	241
		e) Nitroso-Derivate	241
		2-Nitroso-benzoesäure	241
		4-Nitroso-benzoesäure	242
		Chlornitrosobenzoesäure usw.	242
		f) Nitro-Derivate	242
		2-Nitro-benzoesäure	242
		3-Nitro-benzoesäure	247
		4-Nitro-benzoesäure	256
		Fluornitrosobenzoesäuren	274
		Chlornitrosobenzoesäuren	274
		Di- und Trichlornitrosobenzoesäure	276
		Bromnitrosobenzoesäuren	276
		Tri- und Tetrabromnitrosobenzoesäure	278
		Jodnitrosobenzoesäuren	278
		Nitrosobenzoesäuren	278
		Dinitrosobenzoesäuren	279
		Chlor- und Bromdinitrosobenzoesäuren	284
		Trinitrosobenzoesäuren	285
		g) Azido-Derivate	286
		2-Azido-benzoesäure	286
		Schwefel- und Selen-Analoga der Benzoesäure	286
		Monothiobenzoesäure	286
		Dithiobenzoesäure	292
		Monoselenobenzoesäure	293
		Monocarbonsäuren $C_6H_5O_2$ (β -Isophenylelessigsäure, Phenylelessigsäure, Toluylsäuren)	294
		Monocarbonsäuren $C_6H_{10}O_2$ (z. B. Hydrozimtsäure, Hydratropasäure, Äthylbenzoesäuren, Tolylessigsäuren, Dimethylbenzoesäuren)	337
		Monocarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$ (z. B. Phenylbuttersäuren, Phenylisobuttersäuren, Cuminsäure, Trimethylbenzoesäuren)	354
		Monocarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$ (z. B. Phenylvaleriansäuren)	361

	Seite		Seite
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$	368	13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2$	507
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{18}O_2$	371	14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2$	508
Monocarbonsäuren $C_{14}H_{20}O_2$, $C_{15}H_{22}O_2$ usw.	372	15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2$	509
5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$	377	16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_2$	509
Monocarbonsäuren $C_9H_8O_2$ (z. B. Zimt- säuren, Atropasäure)	377	17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_2$	510
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$ (z. B. β -Benzyliden-propionsäure, Phenyl- crotonsäuren, Tolylacrylsäuren, Hydrindencarbonsäuren)	407	18. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_2$	511
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$ (z. B. γ -Benzyliden-buttersäure, γ -Benzyl- vinylessigsäure, γ -Benzyl-croton- säure, Tetrahydronaphthoesäuren)	412	19. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_2$	512
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_2$	416		
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{16}O_2$	420		
Monocarbonsäuren $C_{14}H_{18}O_2$	421		
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{20}O_2$ usw.	422		
Monocarbonsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ (z. B. Abietinsäure, Lävopimarsäure, Dex- tropimarsäure)	423		
6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$	436		
Phenylpropionsäure $C_9H_8O_2$	439		
Monocarbonsäuren $C_{10}H_8O_2$	439		
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2$ (z. B. Cinnamylidenessigsäure, Dihydro- naphthoesäuren)	440		
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2$ usw.	444		
7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$	449		
Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$ (α -Naph- thoesäure, β -Naphthoesäure)	449		
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$ usw.	456		
8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$	463		
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$ (z. B. Phenylbenzoesäuren, Naphthyl- acrylsäuren)	463		
Monocarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$ (z. B. Diphenylessigsäuren)	466		
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$ (z. B. Phenyl-hydrozimtsäuren)	472		
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$ usw.	475		
9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$	481		
α -Naphthylpropionsäure $C_{13}H_8O_2$	481		
Fluoren-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_2$	481		
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$ (z. B. α -Phenylzimtsäure)	482		
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$ usw.	488		
10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$	493		
Monocarbonsäuren $C_{18}H_{10}O_2$ (z. B. Anthracen-carbonsäuren, Phenanthren- carbonsäuren)	493		
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_2$ usw.	495		
11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2$	498		
12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$	499		
Monocarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_2$	499		
Monocarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_2$ (z. B. Tri- phenylessigsäure)	500		
Monocarbonsäuren $C_{21}H_{18}O_2$ usw.	503		
		B. Dicarbonsäuren.	
		1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$	512
		Dicarbonsäuren $C_5H_6O_4$ (Cyclopropan- dicarbonsäuren)	512
		Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ (z. B. Cyclo- butandicarbonsäuren)	514
		Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$ (z. B. Cyclo- pentandicarbonsäuren)	518
		Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ (z. B. Hexa- hydrophthalsäuren)	520
		Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$ (z. B. Cyclo- hexylmalonsäure, Santensäure, Apo- fenchocampfersäure, Apocampfer- säure, Pinsäure, α -Tanacetogen- dicarbonsäure)	525
		Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$ (z. B. Cam- pfersäure)	531
		Dicarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_4$ (z. B. Homo- campfersäure)	540
		Dicarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_4$ usw.	545
		2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$	554
		Cyclopropen-(2)-dicarbonsäure-(1.2) $C_5H_4O_4$	554
		Dicarbonsäuren $C_6H_6O_4$	554
		Cyclopentendicarbonsäuren $C_7H_8O_4$	556
		Dicarbonsäuren $C_8H_{10}O_4$ (z. B. Tetra- hydrophthalsäuren)	556
		Dicarbonsäuren $C_9H_{12}O_4$	560
		Dicarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$ (z. B. De- hydrocampfersäure, Isodehydro- campfersäure, Chrysanthemum- dicarbonsäure)	562
		Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$ usw.	567
		3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$	575
		Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4$ (Dihydro- phthalsäuren)	575
		Dicarbonsäuren $C_9H_{10}O_4$, $C_{10}H_{12}O_4$ usw.	576
		4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$	580
		Phthalsäure $C_8H_6O_4$	580
		Isophthalsäure	608
		Terephthalsäure	611
		Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$ (z. B. Phenyl- malonsäure, Homophthalsäure, Methylphthalsäuren)	615
		Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ (z. B. Phenyl- bernsteinsäure, Benzylmalonsäure, Phenylendiessigsäure, Dimethyl- phthalsäuren)	619

	Seite		Seite
Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$ (z. B. β -Phenyl-glutarsäure)	628	18. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_4$	701
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_4$	632	19. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_4$	701
Dicarbonsäuren $C_{13}H_{16}O_4$	635	20. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-50}O_4$	702
Dicarbonsäuren $C_{14}H_{18}O_4$ usw.	636	21. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-54}O_4$	702
5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$	638	22. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-66}O_4$	702
Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$ (z. B. Benzylidenmalonsäure, Zimtsäure-carbonsäuren)	638		
Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$	643		
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$ (z. B. Methylphenylglutaconsäuren, Tetralindicarbonsäuren)	644		
Dicarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$ usw.	646		
6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$	648		
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_4$ (z. B. Cinnamylidenmalonsäuren, Dihydronaphthalindicarbonsäuren)	648		
Dicarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_4, C_{18}H_{22}O_4$	650		
7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$	651		
Dicarbonsäuren $C_{12}H_8O_4$ (z. B. Naphthalindicarbonsäuren)	651		
Dicarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_4$ usw.	653		
8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$	655		
Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$ (z. B. Diphenylsäure, Diphenyldicarbonsäuren)	655		
Dicarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$ (z. B. Diphenylmalonsäure, Diphenylmethandicarbonsäuren)	665		
Dicarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$ (z. B. Diphenylbernsteinsäuren)	666		
Dicarbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$ (z. B. Diphenylglutarsäuren)	669		
Dicarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_4$ usw.	672		
9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$	675		
Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$ (z. B. Diphenylmaleinsäure, Diphenylfumarsäure)	675		
Fluoren-carbonsäure-(9)-[β -propionsäure-(9)] $C_{17}H_{14}O_4$	678		
Dicarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$ (z. B. Truxinsäuren, Truxillsäuren)	678		
Diphenylpentendicarbonsäuren $C_{19}H_{18}O_4$	691		
10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$	692		
Dicarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$ (z. B. Anthracendicarbonsäuren)	692		
Dicarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$ (z. B. Diphenylmuconsäuren)	692		
Dicarbonsäuren $C_{20}H_{18}O_4$ usw.	693		
11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$	694		
12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$	695		
13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$	696		
14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$	698		
15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_4$	699		
16. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_4$	699		
17. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_4$	700		
		C. Tricarbonsäuren.	
		1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$	702
		Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_6H_8O_6$	702
		Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$	702
		Tricarbonsäuren $C_8H_{10}O_6$ (z. B. Cyclopentanetricarbonsäuren)	703
		Tricarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$	704
		Tricarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$ (z. B. Camphotricarbonsäure)	705
		Tricarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$ usw.	706
		2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$	708
		Methylbicyclobutantricarbonsäuren $C_8H_8O_6$	708
		Tricarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_6$ usw.	709
		3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$	711
		4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$	712
		Tricarbonsäuren $C_9H_6O_6$ (z. B. Hemimellitsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure)	712
		Tricarbonsäuren $C_{10}H_8O_6, C_{11}H_{10}O_6$	713
		Tricarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_6$ usw.	714
		5. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$	716
		6. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$	719
		7. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$	719
		8. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$	720
		9. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$	720
		10. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_6$	721
		D. Tetracarbonsäuren.	
		1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$	721
		Cyclopropan-tetracarbonsäuren $C_7H_6O_8$	721
		Tetracarbonsäuren $C_8H_8O_8$ (z. B. Cyclobutan-tetracarbonsäuren)	722
		Tetracarbonsäuren $C_9H_{10}O_8$ (z. B. Cyclopentan-tetracarbonsäuren)	723
		Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_8$ (z. B. Cyclohexan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)	725
		Tetracarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_8$ usw.	727
		2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$	727
		3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$	730
		4. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$ (z. B. Benzoltetracarbonsäuren wie Pyromellitsäure $C_{10}H_6O_8$ usw.)	730
		5. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$	732
		6. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8$	733

VIII INHALT DES NEUNTEN BANDES DES ERGÄNZUNGSWERKS II

	Seite
7. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$. .	733
8. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$. .	735
9. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_8$. .	736
10. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_8$. .	736

E. Pentacarbonsäuren.

1. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$. .	736
2. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{10}$. .	737
3. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$. .	737
4. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_{10}$. .	737

F. Hexacarbonsäuren.

	Seite
1. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$. .	738
2. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{12}$. .	739
3. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$. .	741
Mellitsäure $C_{12}H_6O_{12}$ usw. . . .	741

G. Heptacarbonsäuren.

Heptacarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{14}$. .	742
--	-----

H. Oktacarbonsäuren.

1. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{16}$. .	742
2. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{16}$. .	743

Alphabetisches Register	744
Nachträge und Berichtigungen	887

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen.

Kürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
Aarskr. Veterin.-Landboh.	Kongelige Veterinaer- og Landbohøjskole: Aarskrift
Abh. Ges. Wiss. Göttingen	Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Abh. Kenntnis Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Abh. preuß. Akad.	Abhandlungen der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse
Abh. sächs. Akad.	Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften
A. ch.	Annales de Chimie
Acta Acad. Abo.	Acta Academiae Aboensis, Ser. B: Mathematica et Physica
Acta chem. Szeged	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae: Acta Chemica, Mineralogica et Physica. Szeged
Acta Comment. Univ. dorp.	Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis
Acta latviens. Chem.	Acta Universitatis Latviensis, Chem. Serie
Acta Lit. Sci. Szeged, Sect. Med.	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Medicorum. Szeged
Acta med. scand.	Acta Medica Scandinavica
Acta physicoch.	Acta Physicochimica U.R.S.S.
Acta phys. polon.	Acta Physica Polonica
Acta phytoch.	Acta Phytochimica, Tokyo
Acta Polon. pharm.	Acta Poloniae Pharmaceutica
Acta Sch. med. Univ. Kioto	Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto
Acta Soc. Sci. fenn. Am.	Acta Societatis Scientiarum Fennicae
Am. Dyest. Rep.	American Chemical Journal
Am. J. Bot.	American Dyestuff Reporter
Am. J. Cancer	American Journal of Botany
Am. J. Diseases Child.	American Journal of Cancer
Am. J. Hyg.	American Journal of Diseases of Children
Am. J. med. Sci.	American Journal of Hygiene
Am. J. Pharm.	American Journal of the Medical Sciences
Am. J. Physiol.	American Journal of Pharmacy
Am. J. publ. Health	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Public Health
Am. Perfumer	American Journal of Science
Am. Petr. Ind. Quart.	American Perfumer and Essential Oil Review
Am. Soc.	American Petroleum Institute Quarterly
Anal. Min. România	Journal of the American Chemical Society
Analyst	Analele Minelor din România. Annales des Mines de Roumanie
An. Asoc. quim. arg.	Analyst. Cambridge
An. Farm. Bioquim.	Anales de la Asociación Química Argentina
Ang. Ch.	Anales de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires
Anilinokr. Promyšl.	Angewandte Chemie
Ann. Acad. Sci. fenn.	Anilinokrasočnaja Promyšlennost' < russ. >
Ann. agron.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. appl. Biol.	Annales Agronomiques
	Annals of Applied Biology

Kürzung	Titel
<i>Ann. Botany</i>	Annals of Botany
<i>Ann. Brass. Dist.</i>	Annales de la Brasserie et de la Distillerie
<i>Ann. Chim. anal.</i>	Annales de Chimie Analytique
<i>Ann. Chim. anal. appl.</i>	Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée
<i>Ann. Chim. applic.</i>	Annali di Chimica Applicata
<i>Ann. Chim. farm.</i>	Annali di Chimica Farmaceutica (Beilage zu Farmacista Italiano)
<i>Ann. Falsificat.</i>	Annales des Falsifications
<i>Ann. Fermentat.</i>	Annales des Fermentations
<i>Ann. Inst. Pasteur</i>	Annales de l'Institut Pasteur
<i>Ann. internal Med.</i>	Annals of Internal Medicine. Philadelphia
<i>Ann. Off. Combust. liq.</i>	Annales de l'Office National des Combustibles Liquides
<i>Ann. Phys.</i>	Annalen der Physik
<i>Ann. Physiol. Physicoch. biol.</i>	Annales de Physiologie et de Physicochimie Biologique
<i>Ann. Physique</i>	Annales de Physique
<i>Ann. Rep. Progr. Chem.</i>	Annual Reports on the Progress of Chemistry
<i>Ann. Sci. agron. franç. étr.</i>	Annales de la Science Agronomique Française et Étrangère
<i>Ann. scient. Univ. Jassy</i>	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
<i>Ann. Sci. nat. Bot.</i>	Annales des Sciences Naturelles, Botanique
<i>Ann. Soc. scient. Bruxelles</i>	Annales de la Société Scientifique de Bruxelles
<i>Ann. Sperim. agrar.</i>	Annali della Sperimentazione Agraria
<i>Ann. Surv. am. Chem.</i>	Annual Survey of American Chemistry
<i>Ann. Univ. jenn. Abot</i>	Annales Universitatis Fennicae Aboensis
<i>Ann. Zymol.</i>	Annales de Zymologie
<i>An. Soc. cient. arg.</i>	Anales de la Sociedad Científica Argentina
<i>An. Soc. españ.</i>	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
<i>An. Soc. quim. arg.</i>	Anales de la Sociedad Química Argentina
<i>Anz. Akad. Krakau</i>	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
<i>Anz. Akad. Wien</i>	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
<i>A. P.</i>	Amerikanisches Patent
<i>Apoth.-Ztg.</i>	Apotheker-Zeitung
<i>Ar.</i>	Archiv der Pharmazie [und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft]
<i>Arb. biol. Reichsanst.</i>	Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft zu Berlin-Dahlem
<i>Arb. dtsh. Landw.-Ges.</i>	Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft
<i>Arb. Gesundh.-Amt</i>	Arbeiten aus dem Reichsgesundheits-Amte
<i>Arb. med. Fak. Okayama</i>	Arbeiten aus der Medizinischen Fakultät Okayama
<i>Arch. biol. Nauk</i>	Archiv Biologičeskich Nauk <russ.>. Archives des Sciences Biologiques
<i>Arch. Dermatol.</i>	Archiv für Dermatologie und Syphilis
<i>Arch. Farmacol. sperim.</i>	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
<i>Arch. Fisiol.</i>	Archivio di Fisiologia. Firenze
<i>Arch. Gewerbe-Path.</i>	Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene
<i>Arch. Hyg. Bakt.</i>	Archiv für Hygiene und Bakteriologie
<i>Arch. internal Med.</i>	Archives of Internal Medicine. Chicago
<i>Arch. int. Pharmacod.</i>	Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie
<i>Arch. int. Physiol.</i>	Archives Internationales de Physiologie
<i>Arch. Ist. biochim. ital.</i>	Archivio dello Istituto Biochimico Italiano
<i>Archivum Chem. Farm.</i>	Archiwum Chemji i Farmacji. Warschau
<i>Arch. Kinderheilk.</i>	Archiv für Kinderheilkunde
<i>Arch. Math. Naturvid.</i>	Archiv for Mathematik og Naturvidenskab
<i>Arch. Mikrobiol.</i>	Archiv für Mikrobiologie
<i>Arch. mikrosk. Anat.</i>	Archiv für Mikroskopische Anatomie
<i>Arch. néerl. Physiol.</i>	Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux

Kürzung	Titel
<i>Arch. néerl. Sci. exactes</i>	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III A: Sciences Exactes
<i>Arch. Path.</i>	Archives of Pathology
<i>Arch. Patol. Clin.</i>	Archivio di Patologia e Clinica Medica
<i>Arch. Pharm. Chemi</i>	Archiv for Pharmaci og Chemi. Kopenhagen
<i>Arch. Phys. biol.</i>	Archives de Physique Biologique
<i>Arch. Physiol.</i>	Archiv für Anatomie und Physiologie
<i>Arch. Rubbercult.</i>	Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië
<i>Nederl.-Indië</i>	
<i>Arch. Schiffshyg.</i>	Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene
<i>Arch. Sci. biol.</i>	Archivio di Scienze Biologiche
<i>Arch. Sci. phys. nat.</i>	Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genf
<i>Arch. Tierheilk.</i>	Archiv für Wissenschaftliche und Praktische Tierheilkunde
<i>Arch. Verdauungskr.</i>	Archiv für Verdauungskrankheiten, Stoffwechselpathologie und Diätetik
<i>Arch. Hem. Farm.</i>	Arhiv za Hemiju i Farmaciju. Archives de Chimie et de Pharmacie. Zagreb
<i>Arch. Hem. Tehn.</i>	Arhiv za Hemiju i Tehnologiju. Archives de Chimie et de Technologie. Zagreb
<i>Ark. Kemi</i>	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
<i>Ar. Pth.</i>	[NAUNYN-SCHMIEDEBERGS] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie
<i>Astrophys. J.</i>	Astrophysical Journal
<i>Atti Accad. Torino</i>	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
<i>Atti Congr. naz. Chim. ind.</i>	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale
<i>Atti Congr. naz. Chim. pura appl.</i>	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata
<i>Atti Ist. veneto</i>	Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte II: Scienze Matematiche e Naturali
<i>Australas. J. Pharm.</i>	Australasian Journal of Pharmacy. Melbourne
<i>Austral. chem. Inst. J. Pr.</i>	Australian Chemical Institute Journal and Proceedings
<i>Austral. J. Biol. med. Sci.</i>	Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science
<i>Austral. Sci. Abstr.</i>	Australian Science Abstracts
<i>Avh. norske Vid.-Akad.</i>	Avhandlingar utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Matematisk-naturvidenskapelig Klasse
<i>B.</i>	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
<i>Beitr. Physiol.</i>	Beiträge zur Physiologie
<i>Ber. dtsh. bot. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft
<i>Ber. dtsh. pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
<i>Ber. Forsch.-Inst. tsch. Zuckerind.</i>	Bericht des Forschungsinstitutes der Tschechoslovakischen Zuckerindustrie
<i>Ber. Ges. Kohlentechn.</i>	Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving)
<i>Ber. Ohara-Inst.</i>	Berichte des Ohara-Instituts für Landwirtschaftliche Forschungen in Kurashiki, Provinz Okayama, Japan
<i>Ber. Physiol.</i>	Berichte über die gesamte Physiologie und Experimentelle Pharmakologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. B
<i>Ber. Roure-Bertrand</i>	Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von ROURE-BERTRAND Fils. Grasse
<i>Ber. sächs. Akad.</i>	Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-physische Klasse
<i>Ber. Schimmel</i>	Bericht von Schimmel & Co. Miltitz b. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.
<i>Ber. schweiz. bot. Ges.</i>	Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft
<i>Ber. wiss. Biol.</i>	Berichte über die Wissenschaftliche Biologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. A
<i>Biochem. J.</i>	Biochemical Journal

Kürzung	Titel
<i>Biochimija</i>	Biochimija < russ. >. Biochimia
<i>Biochim. Terap. sperim.</i>	Biochimica e Terapia Sperimentale
<i>Biol. Bl.</i>	Biological Bulletin
<i>Biol. Medd. danske Vid. Selsk.</i>	Biologiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Viden. skabernes Selskab
<i>Biol. Rev. Cambridge</i>	Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society
<i>Biol. Z.</i>	Biologičeskij Žurnal < russ. > [Zeitschrift für Biologie. Journal de Biologie. Biologičeskij Zhurnal]
<i>Bio. Z.</i>	Biochemische Zeitschrift
<i>Bl.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France
<i>Bl. Acad. Belgique</i>	Académie Royale de Belgique: Bulletins de la Classe des Sciences
<i>Bl. Acad. Cracovie</i>	Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. 1918
<i>Bl. Acad. polon.</i>	Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles
<i>Bl. Acad. yougosl.</i>	Bulletin International de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts, Classe des Sciences Mathém. et Naturelles
<i>Bl. agric. chem. Soc. Japan</i>	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan
<i>Bl. am. Inst. Mining Eng.</i>	Bulletin of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
<i>Bl. am. phys. Soc.</i>	Bulletin of the American Physical Society
<i>Bl. Assoc. belge Chimistes</i>	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes
<i>Bl. Assoc. Chimistes</i>	Bulletin de l'Association des Chimistes. Paris
<i>Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.</i>	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies
<i>Bl. Assoc. Techniciens Pêtr.</i>	Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole
<i>Bl. biol. France Belg.</i>	Bulletin Biologique de la France et de la Belgique
<i>Bl. Biol. Méd. URSS</i>	Bulletin de Biologie et de Médecine Expérimentale de l'URSS
<i>Bl. Bur. Mines</i>	Bureau of Mines: Bulletin. Washington
<i>Bl. Bur. Plant Ind.</i>	US. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington Bulletin
<i>Bl. chem. Soc. Japan</i>	Bulletin of the Chemical Society of Japan
<i>Bl. imp. Inst.</i>	Bulletin of the Imperial Institute. London
<i>Bl. Inst. Fermentat. Gand</i>	Bulletin de l'Association des Anciens Elèves de l'Institut Supérieur des Fermentations de Gand
<i>Bl. Inst. Pin</i>	Bulletin de l'Institut du Pin
<i>Bl. Inst. Refrig.</i>	Bulletin of the International Institute of Refrigeration
<i>Bl. Jardin bot. Buit.</i>	Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg
<i>Bl. Johns Hopkins Hosp.</i>	Bulletin of the Johns Hopkins Hospital
<i>Bl. Mat. grasses Mar-seille</i>	Bulletin des Matières Grasses de l'Institut Colonial de Marseille
<i>Bl. nation. Res. Coun.</i>	Bulletin of the National Research Council
<i>Bl. phys. chem. Res. Tokyo</i>	Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Abstracts. Tokyo
<i>Bl. Roure-Bertrand</i>	Bulletin Scientifique et Industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils de Grasse
<i>Bl. Sci. pharmacol.</i>	Bulletin des Sciences Pharmacologiques
<i>Bl. Sect. scient. Acad. roum.</i>	Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine
<i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
<i>Bl. Soc. Chim. biol.</i>	Bulletin de la Société de Chimie Biologique
<i>Bl. Soc. Chim. ind.</i>	Bulletin de la Société de Chimie Industrielle
<i>Bl. Soc. franç. Min.</i>	Bulletin de la Société Française de Mineralogie
<i>Bl. Soc. franç. Phot.</i>	Bulletin de la Société Française de Photographie et de Cinématographie
<i>Bl. Soc. ind. Mulh.</i>	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse
<i>Bl. Soc. mycolog.</i>	Bulletin de la Société Mycologique de France

Kürzung	Titel
<i>Bl. Soc. Natural. Moscou</i>	Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou [Bjulleten Moskovskogo Obščestva Ispytatelej Prirody < russ. >]
<i>Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.</i>	Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
<i>Bl. Soc. roum. Phys.</i>	Bulletin de la Société Roumaine de Physique
<i>Bl. Soc. Sci. Poznań</i>	Bulletin de la Société des Amis des Sciences de Poznań
<i>Bl. Soc. vaud. Sci.</i>	Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
<i>Bl. Trav. Pharm. Bordeaux</i>	Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux
<i>Bl. Wagner Inst. Sci. Philad.</i>	Bulletin of the Wagner Free Institute of Science, Philadelphia
<i>Bodenk. Pflanzenernähr.</i>	Bodenkunde und Pflanzenernährung
<i>Bol. Inst. Med. exp. Cáncer</i>	Boletín del Instituto de Medicina Experimental para el Estudio y Tratamiento del Cáncer, Buenos Aires
<i>Boll. Assoc. ital. Ind.</i>	Bollettino dell' Associazione Italiana delle Industrie, dello Zuccherio e dell'Alcool
<i>Boll. chim.-farm.</i>	Bollettino Chimico-farmaceutico
<i>Boll. Soc. ital. Biol.</i>	Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale
<i>Boll. Soc. Natural. Napoli</i>	Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli
<i>Bot. Arch.</i>	Botanisches Archiv
<i>Bot. Gaz.</i>	Botanical Gazette
<i>Bot. Rev.</i>	Botanical Review
<i>B. Ph. P.</i>	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie
<i>Brauer-Hopfen-Ztg.</i>	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung
<i>Braunk.</i>	Braunkohle
<i>Brauer-D'Ans</i>	Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie . . . Herausg. von A. BRAUER u. J. D'ANS
<i>Brennstoffch.</i>	Brennstoff-Chemie
<i>Brit. J. exp. Biol.</i>	British Journal of Experimental Biology
<i>Brit. J. exp. Path.</i>	British Journal of Experimental Pathology
<i>Brit. med. J.</i>	British Medical Journal
<i>Bulet.</i>	Buletinul de Chimie Pură si Aplicată al Societății Române de Chimie
<i>Bulet. Cluj</i>	Buletinul Societății de Științe din Cluj
<i>Bulet. Soc. chim. România</i>	Buletinul Societății de Chimie din România
<i>Bur. Stand. J. Res.</i>	Bureau of Standards. Journal of Research
<i>C.</i>	Chemisches Zentralblatt
<i>Canad. Chem. Met.</i>	Canadian Chemistry and Metallurgy
<i>Canad. J. Res.</i>	Canadian Journal of Research
<i>Caoutch. Guttap.</i>	Caoutchouc et Guttapercha
<i>Č. ěsl. Lékárn.</i>	Časopis Československého Lékárnictva
<i>Cell. Ind. Tokyo</i>	Cellulose Industry. Journal of the Cellulose Institute, Tokyo
<i>Cellulosech.</i>	Cellulosechemie
<i>Cereal Chem.</i>	Cereal Chemistry
<i>Ceylon J. Sci.</i>	Ceylon Journal of Science
<i>Chaleur Ind.</i>	Chaleur et Industrie
<i>Ch. Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Chem. Abstr.</i>	Chemical Abstracts
<i>Chem. Age London</i>	Chemical Age. London
<i>Chem. Age N.Y.</i>	Chemical Age New York
<i>Chem.-Analyst.</i>	Chemist-Analyst
<i>Chem. and Ind.</i>	Chemistry and Industry
<i>Chem. Bl. Chicago</i>	Chemical Bulletin. Chicago
<i>Chem. China</i>	Chemistry (China)
<i>Chem. Color Oil Rec.</i>	Chemical, Color & Oil Record
<i>Chemicals</i>	Chemicals. New York
<i>Chem. Listy</i>	Chemické Listy pro Vědu a Průmysl. Prag
<i>Chem. met. Eng.</i>	Chemical and Metallurgical Engineering
<i>Chem. N.</i>	Chemical News and Journal of Industrial Science

Kürzung	Titel
<i>Chem. Obzor</i>	Chemický Obzor. Prag
<i>Chem. Record-Age</i>	Chemical Record-Age
<i>Chem. Res. spec. Rep.</i>	Department of Scientific and Industrial Research; Chemical Research: Special Reports
<i>Chem. Reviews</i>	Chemical Reviews. Baltimore
<i>Chem. Trade J.</i>	Chemical Trade Journal and Chemical Engineer
<i>Chem. Weekb.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Ch. Fab.</i>	Chemische Fabrik
<i>Ch. I.</i>	Chemische Industrie
<i>Chim. et Ind.</i>	Chimie et Industrie. Paris
<i>Chim.-farm. Promyšl.</i>	Chimiko-farmaceutičeskaja Promyšlennost' < russ. >
<i>Chimica e Ind.</i>	Chimica e L'Industria. Mailand
<i>Chim. verd. Topl.</i>	Chimija Tverdogo Topliva < russ. >
<i>Chin. J. Physiol.</i>	Chinese Journal of Physiology
<i>Ch. Rdsch. Mitteleur. Balkan</i>	Chemische Rundschau für Mitteleuropa und den Balkan
<i>Ch. Tech.</i>	Chemische Technik
<i>Ch. Umschau Fette</i>	Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze
<i>Ch. Z.</i>	Chemiker-Zeitung
<i>Ch. Zelle Gewebe</i>	Chimie der Zelle und Gewebe
<i>Collect. Trav. chim. Tchecosl.</i>	Collection des Travaux Chimiques de Tchécoslovaquie
<i>Collegium</i>	Collegium. Darmstadt
<i>Colloid Symp. Mon.</i>	Colloid Symposium Monograph
<i>Comment. biol. Helsingfors</i>	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Biologicae. Helsingfors
<i>Comment. phys.-math. Helsingfors</i>	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Physico-mathematicae. Helsingfors
<i>Contrib. Boyce Thompson Inst.</i>	Contributions from Boyce Thompson Institute
<i>Contrib. Estudio Cienc. fis. La Plata C. r.</i>	Universidad Nacional de la Plata: Contribución al Estudio de las Ciencias físicas y matemáticas
<i>C. r. Conf. int. Chim.</i>	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences
<i>C. r. Congr. Chim. ind.</i>	Comptes Rendus de la Conférence de l'Union Internationale de la Chimie
<i>C. r. Doklady</i>	Congrès de Chimie Industrielle. Comptes Rendus
<i>C. r. Soc. Biol.</i>	Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.
<i>C. r. Soc. Phys. Genève</i>	Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie
<i>C. r. Trav. Carlsberg</i>	Compte rendu des Séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
<i>Cuir tech.</i>	Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire Carlsberg
<i>Curr. Sci.</i>	Cuir Technique. Paris
<i>Danske Vid. Selsk. Skr.</i>	Current Science. Bangalore
<i>Dansk Tidsskr. Farm. Desinf.</i>	Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Matematisk Afdeling
<i>Doklady Akad. S.S.S.R.</i>	Dansk Tidsskrift for Farmaci
<i>Doklady ross. Akad.</i>	Desinfektion. Berlin
<i>D.R.P.</i>	Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. < russ. > [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes]
<i>Dtsch. Apoth.-Ztg.</i>	Doklady Rossijskoj Akademii Nauk < russ. > [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Russie]
<i>Dtsch. Arch. klin. Med.</i>	Deutsches Reichspatent
<i>Dtsch. Essigind.</i>	Deutsche Apotheker-Zeitung
<i>Dtsch. Färber-Ztg.</i>	Deutsches Archiv für Klinische Medizin
	Deutsche Essigindustrie
	Deutsche Färber-Zeitung

Kürzung	Titel
<i>Dtsch. med. Wochr.</i>	Deutsche Medizinische Wochenschrift
<i>Dtsch. Parf.-Ztg.</i>	Deutsche Parfümeriezeitung
<i>Dtsch. tierärztl. Wochr.</i>	Deutsche tierärztliche Wochenschrift
<i>Dtsch. Wollengew.</i>	Deutsches Wollen-Gewerbe
<i>Dtsch. Z. ger. Med.</i>	Deutsche Zeitschrift für die gesamte Gerichtliche Medizin
<i>Dtsch. Zuckerind.</i>	Deutsche Zuckerindustrie. Berlin
<i>Dublin J. med. Sci.</i>	Dublin Journal of Medical Science
<i>Dyer, Calico Printer</i>	Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher and Textile Review
<i>Dyer, Text. Printer</i>	Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher
<i>Electrotech. J.</i>	Electrotechnical Journal. Tokyo
<i>Endocrin.</i>	Endocrinology. Boston, Mass.
<i>Eng.</i>	Engineering. London
<i>Eng. Mining J.</i>	Engineering and Mining Journal
<i>Eng. Mining J.-Press</i>	Engineering and Mining Journal-Press
<i>Eng. Mining Wd.</i>	Engineering and Mining World
<i>E. P.</i>	Englisches Patent
<i>Enzymol.</i>	Enzymologia. Holland
<i>Erdöl Teer</i>	Erdöl und Teer
<i>Ergebn. Enzymf.</i>	Ergebnisse der Enzymforschung
<i>Ergebn. exakt.</i>	Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften
<i>Naturwiss.</i>	
<i>Ergebn. Physiol.</i>	Ergebnisse der Physiologie, Biologischen Chemie und Experimentellen Pharmakologie
<i>Ergebn. Vitamin-Hormonf.</i>	Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung
<i>Ernährg. Pfl.</i>	Ernährung der Pflanze
<i>Exp. Stat. Rec.</i>	U. S. Department of Agriculture: Experiment Station Record
<i>Farbe Lack</i>	Farbe und Lack
<i>Farben-Ztg.</i>	Farben-Zeitung
<i>Farmacista ital.</i>	Farmacista Italiano
<i>Farmac. Z. Charkov</i>	Farmaceutičeskij Žurnal. Charkov < russ. >
<i>Farm. i Farmakol.</i>	Farmacija i Farmakologija < russ. >
<i>Faserst. Spinnpf.</i>	Faserstoffe und Spinnpflanzen
<i>Fermentf.</i>	Fermentforschung
<i>Fettch. Umschau</i>	Fettchemische Umschau
<i>Fette Seifen</i>	Fette und Seifen
<i>Finska Kemistsamf. Medd.</i>	Finska Kemistsamfundets Meddelanden [Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja]
<i>Fiziol. Z.</i>	Fiziologičeskij Žurnal S.S.S.R. < russ. > [Journal of Physiology of U.S.S.R.]
<i>Flora</i>	Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung
<i>Fol. endocrin. japon.</i>	Folia Endocrinologica Japonica
<i>Fol. med. Napoli</i>	Folia Medica. Napoli
<i>Fol. pharmacol. japon.</i>	Folia Pharmacologica Japonica
<i>Food Manuf.</i>	Food Manufacture
<i>Forh. norske Vidensk. Selsk.</i>	Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger
<i>Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.</i>	Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens
<i>Forschungsd.</i>	Forschungsdienst
<i>Fortsch. Ch. org. Naturst.</i>	Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe
<i>Fortsch. Ch. Phys.</i>	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
<i>Fortsch. Landw.</i>	Fortschritte der Landwirtschaft. Wien
<i>Fortsch. Med.</i>	Fortschritte der Medizin. Berlin
<i>Fortsch. Min.</i>	Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie
<i>Fortsch. Therap.</i>	Fortschritte der Therapie
<i>F. P.</i>	Französisches Patent
<i>Fr.</i>	Zeitschrift für Analytische Chemie < begründet von FRESERIUS >

Kürzung	Titel
<i>Frdl.</i>	Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Begonnen von P. FRIEDLÄNDER, fortgeführt von H. F. FIERZ-DAVID
<i>Fruit Prod. J.</i>	Fruit Products Journal
<i>Fuel</i>	Fuel in Science and Practice
<i>Fukuoka Acta med.</i>	Fukuoka Acta Medica
<i>G.</i>	Gazzetta Chimica Italiana
<i>Gas J.</i>	Gas Journal. London
<i>Gas-Wasserfach</i>	Gas- und Wasserfach
<i>Geneesk. Tijdsch. Nederl.-Indië</i>	Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
<i>Gesundh.-Ing.</i>	Gesundheitsingenieur
<i>Giorn. Biol. appl.</i>	Giornale di Biologia Applicata all'Industria Chimica
<i>Giorn. Biol. ind.</i>	Giornale di Biologia Industriale, Agraria ed Alimentare
<i>Giorn. Chim. ind. appl.</i>	Giornale di Chimica Industriale ed Applicata
<i>Giorn. Farm. Chim.</i>	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
<i>Glasnik chem. Društva Jugosl.</i>	Glasnik Hemiskog Društva Kraljevine Jugoslavije [Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie]
<i>Glückauf</i>	Glückauf
<i>Godišnik Univ. Sofia</i>	Godišnik na Sofijskija Universitet [Annuaire de l'Université de Sofia; Faculté Physicomathématique]
<i>Gummi-Ztg.</i>	Gummi-Zeitung
<i>H.</i>	HOPPE-SEYLER'S Zeitschrift für Physiologische Chemie
<i>Halle Cuirs Spl.</i>	La Halle aux Cuirs Supplément technique mensuel
<i>Heil-Gewürz-Pfl.</i>	Heil- und Gewürz-Pflanzen
<i>Helv.</i>	Helvetica Chimica Acta
<i>Helv. phys. Acta</i>	Helvetica Physica Acta
<i>Het Gas</i>	Het Gas Holland
<i>Hvalrådets Skr.</i>	Norske Videnskaps-Akademi i Oslo: Hvalrådets Skrifter. Scientific Results of Marine Biological Research
<i>Ind. Chemist</i>	Industrial Chemist and Chemical Manufacturer
<i>Ind. chimica</i>	L'Industria Chimica. II Notiziario Chimico-industriale
<i>Ind. chimique</i>	L'Industrie Chimique
<i>Ind. eng. Chem.</i>	Industrial and Engineering Chemistry [Industrial Edition]
<i>Ind. eng. Chem. Anal.</i>	" " " " Analytical Edition
<i>Ind. eng. Chem. News</i>	" " " " News Edition
<i>Indian Forest Rec.</i>	Indian Forest Records
<i>Indian J. med. Res.</i>	Indian Journal of Medical Research
<i>Indian J. Phys.</i>	Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
<i>Indian med. Gaz.</i>	Indian Medical Gazette
<i>India Rubber J.</i>	India Rubber Journal
<i>Ind. saccarif. ital.</i>	L'Industria Saccarifera Italiana
<i>Ing. Chimiste</i>	L'Ingénieur Chimiste. Brüssel
<i>Ing. Vet.-Akad. Handl.</i>	Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar
<i>Iowa Coll. J.</i>	Iowa State College Journal of Science
<i>Ir. J. med. Sci.</i>	Irish Journal of Medical Science
<i>Iron Age</i>	Iron Age
<i>Izv. Akad. S.S.S.R.</i>	Izvestija Akademii Nauk S.S.S.R. < russ. > [Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U.S.S.R. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles]
<i>Izv. biol. Inst. Perm. Univ.</i>	Izvestija Biologičeskogo Naučno-izsledovatel'skogo Instituta i Biologičeskoj Stancii pri Permskom Gosudarstvennom Universitete < russ. > [Bulletin de l'Institut des Recherches Biologiques et de la Station Biologique a l'Université de Perm]
<i>Izv. imp. Akad. Petrog.</i>	Izvestija Imperatorskoj Akademii Nauk < russ. > [Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences. Petrograd]

Kürzung	Titel
<i>Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.</i>	Izvestija Instituta Fiziko-chimičeskogo Analiza < russ. > [Annales de l'Institut d'Analyse Physico-chimique]
<i>Izv. Inst. Platiny</i>	Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny < russ. > [Annales de l'Institut du Platine]
<i>Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.</i>	Izvestija Ivanovo-Voznesenskogo Politečničkog Instituta < russ. > [Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosniesensk]
<i>Izv. jugosl. Akad.</i>	Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti u Zagrebu: Izvješća o Raspravama Mat.-prirodoslovnoga Razreda [Académie des Sciences et des Arts des Slaves de Sud de Zagreb: Bulletin des Travaux de la Classe Mathématique et Naturelle]
<i>Izv. ross. Akad.</i>	Izvestija Rossijskoj Akademii Nauk < russ. > [Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie]
<i>Izv. Sektora fiz.-chim. Anal.</i>	Akademija Nauk S.S.S.R., Institut Obščej i Neorganičeskoj Chimii: Izvestija Sektora Fiziko-chimičeskogo Analiza < russ. > [Institut de Chimie Générale: Annales du Secteur d'Analyse Physico-chimique]
<i>Izv. teplotech. Inst.</i>	Izvestija Teplotetničkog Instituta < russ. >
<i>Izv. ural. politech. Inst.</i>	Izvestija Uralskogo Politečničkog Instituta < russ. > [Annales de l'Institut Polytechnique de l'Oural]
<i>J.</i>	< LIEBIG-KOPPS > Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
<i>J. agric. chem. Soc. Japan</i>	Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan. Abstracts
<i>J. agric. Res.</i>	Journal of Agricultural Research
<i>J. agric. Sci.</i>	Journal of Agricultural Science
<i>J. am. Leather Chem. Assoc.</i>	Journal of the American Leather Chemists' Association
<i>J. am. med. Assoc.</i>	Journal of the American Medical Association
<i>J. am. pharm. Assoc.</i>	Journal of the American Pharmaceutical Association
<i>Japan. J. Chem.</i>	Japanese Journal of Chemistry
<i>Japan. J. med. Sci.</i>	Japanese Journal of Medical Sciences
<i>Japan. J. Phys.</i>	Japanese Journal of Physics
<i>Japan med. Wd.</i>	Japan Medical World
<i>J. asiat. Soc. Bengal</i>	Journal of the Asiatic Society of Bengal, Science
<i>J. Assoc. agric. Chemists</i>	Journal of the Association of Official Agricultural Chemists
<i>J. Bacteriol.</i>	Journal of Bacteriology. Baltimore
<i>Jber. chem.-tech. Reichsanst.</i>	Jahresbericht der Chemisch-technischen Reichsanstalt
<i>Jber. Pharm.</i>	Jahresbericht der Pharmazie
<i>J. Biochem. Tokyo</i>	Journal of Biochemistry. Japan
<i>J. biol. Chem.</i>	Journal of Biological Chemistry. Baltimore
<i>J. Bioph. Tokyo</i>	Journal of Biophysics. Tokyo
<i>Jb. Radioakt. Elektr.</i>	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
<i>Jb. wiss. Bot.</i>	Jahrbücher für Wissenschaftliche Botanik
<i>J. Cancer Res.</i>	Journal of Cancer Research
<i>J. chem. Educ.</i>	Journal of Chemical Education
<i>J. chem. Eng. China</i>	Journal of Chemical Engineering. China
<i>J. Chemotherapy Therap.</i>	Journal of Chemotherapy and Advanced Therapeutics
<i>J. chem. Physics</i>	Journal of Chemical Physics. New York
<i>J. chem. Soc. Japan</i>	Journal of the Chemical Society of Japan
<i>J. Chim. phys.</i>	Journal de Chimie Physique
<i>J. chin. chem. Soc.</i>	Journal of the Chinese Chemical Society
<i>J. Coll. Agric. Univ. Tokyo</i>	Journal of the College of Agriculture, Tokyo Imperial University
<i>J. Coll. Eng. Tokyo Univ.</i>	Journal of the College of Engineering, Tokyo Imperial University
<i>J. Coll. Sci. Univ. Tokyo</i>	Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo
<i>J. Dairy Sci.</i>	Journal of Dairy Science
<i>J. Departm. Agric. Kyushu Univ.</i>	Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University
<i>J. exp. Biol.</i>	Journal of Experimental Biology

Kürzung	Titel
<i>J. exp. Medicine</i>	Journal of Experimental Medicine
<i>J. Fabr. Sucre</i>	Journal des Fabricants de Sucre
<i>J. Fac. Eng. Tokyo Univ.</i>	Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University
<i>J. Fac. Sci. Hokkaido</i>	Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University
<i>J. Fac. Sci. Univ. Tokyo</i>	Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo
<i>J. Franklin Inst.</i>	Journal of the Franklin Institute
<i>J. Fuel Soc. Japan</i>	Journal of the Fuel Society of Japan
<i>J. Gasbel.</i>	Journal für Gasbeleuchtung und Verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung
<i>J. gen. Physiol.</i>	Journal of General Physiology. Baltimore
<i>J. Hyg.</i>	Journal of Hygiene. London
<i>J. Immunol.</i>	Journal of Immunology
<i>J. ind. eng. Chem.</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
<i>J. ind. Hyg.</i>	Journal of Industrial Hygiene and Toxicology
<i>J. indian chem. Soc.</i>	Journal of the Indian Chemical Society
<i>J. indian chem. Soc. News</i>	Journal of the Indian Chemical Society; Industrial and News Edition
<i>J. indian Inst. Sci.</i>	Journal of the Indian Institute of Science
<i>J. infect. Diseases</i>	Journal of Infectious Diseases
<i>J. Inst. Brewing</i>	Journal of the Institute of Brewing
<i>J. Inst. Petr. Technol.</i>	Journal of the Institution of Petroleum Technologists
<i>J. Labor. clin. Med.</i>	Journal of Laboratory and Clinical Medicine
<i>J. Landw.</i>	Journal für Landwirtschaft
<i>J. makromol. Ch.</i>	Journal für makromolekulare Chemie
<i>J. Med. Bordeaux</i>	Journal de Médecine de Bordeaux et du Sud-Ouest
<i>J. metabol. Res.</i>	Journal of Metabolic Research
<i>J. Nutrit.</i>	Journal of Nutrition
<i>J. Oil Col. Chem. Assoc.</i>	Journal of the Oil and Colour Chemists' Association
<i>J. Oil Fat Ind.</i>	Journal of Oil and Fat Industries
<i>J. opt. Soc. Am.</i>	Journal of the Optical Society of America
<i>J. org. Chem.</i>	Journal of Organic Chemistry
<i>J. orient. Med.</i>	Journal of Oriental Medicine
<i>J. Path. Bact.</i>	Journal of Pathology and Bacteriology
<i>J. Pharmacol. exp. Therap.</i>	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
<i>J. Pharm. Als. Lorr.</i>	Journal de Pharmacie d'Alsace et de Lorraine
<i>J. Pharm. Belg.</i>	Journal de Pharmacie de Belgique
<i>J. Pharm. Chim.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie
<i>J. pharm. Soc. Japan</i>	Journal of the Pharmaceutical Society of Japan
<i>J. phys. Chem.</i>	Journal of Physical Chemistry. Baltimore
<i>J. Physiol.</i>	Journal of Physiology. London
<i>J. Physiol. Path.</i>	Journal de Physiologie et de Pathologie Générale
<i>J. Phys. Rad.</i>	Journal de Physique et le Radium. Paris
<i>J. Phys. théor. appl.</i>	Journal de Physique Théorique et Appliquée. Paris
<i>J. pr.</i>	Journal für Praktische Chemie
<i>J. Pr. Soc. N. S. Wales</i>	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales
<i>J. Pr. Soc. west. Australia</i>	Journal and Proceedings of the Royal Society of Western Australia
<i>J. Res. Bur. Stand.</i>	Journal of Research of the National Bureau of Standards
<i>J. Rheol.</i>	Journal of Rheology
<i>J. roy. tech. Coll.</i>	Journal of the Royal Technical College. Glasgow
<i>J. Sci. Assoc. Viziana-garam</i>	Journal of the Science Association, Maharajah's College. Viziana-garam
<i>J. Sci. Hiroshima</i>	Journal of Science of the Hiroshima University, Series A
<i>J. Soc. automot. Eng.</i>	Journal of the Society of Automotive Engineers
<i>J. Soc. chem. Ind.</i>	Journal of the Society of Chemical Industry
<i>J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.</i>	Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplemental Binding
<i>J. Soc. Dyers Col.</i>	Journal of the Society of Dyers and Colourists
<i>J. Soc. west. Australia</i>	Journal of the Royal Society of Western Australia

Kürzung	Titel
<i>J. Textile Inst.</i>	Journal of Textile Institute. Manchester
<i>J. Th.</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der Physiologischen und Pathologischen Chemie
<i>J. Tokyo chem. Soc.</i>	Journal of the Tokyo Chemical Society
<i>J. Univ. Bombay</i>	Journal of the University of Bombay
<i>J. Urol. Baltim.</i>	Journal of Urology. Baltimore
<i>J. Urol. méd.</i>	Journal d'Urologie Médicale et Chirurgicale. Paris
<i>J. Washington Acad.</i>	Journal of the Washington Academy of Sciences
<i>Kali</i>	Kali, verwandte Salze und Erdöl
<i>Kansas Univ. Sci. Bl.</i>	Kansas University Science Bulletin
<i>Kaučuk Rez.</i>	Kaučuk i Rezina < russ. > [Caoutchouc and Rubber]
<i>Kautschuk</i>	Kautschuk. Berlin
<i>Kimya Ann.</i>	Kimya Annali < türk. > [Annales de Chimie]
<i>Kis. Közlem.</i>	Kisérletügyi Közlemények [Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Ungarns]
<i>Klepzig's Textil-Z.</i>	Klepzig's Textil-Zeitschrift
<i>Klin. Wschr.</i>	Klinische Wochenschrift
<i>Koks i Chim.</i>	Koks i Chimija < russ. >
<i>Kö. Kwa. Za.</i>	Kogyō Kwagaku Zasshi < japan. > [Zeitschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie]
<i>Koll. Beih.</i>	Kolloid-Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift)
<i>Koll.-Z.</i>	Kolloid-Zeitschrift
<i>Koll. Žurnal</i>	Kolloidnyj Žurnal < russ. >
<i>Kunstsd.</i>	Kunstseide
<i>Kunstsd. Zellw.</i>	Kunstseide und Zellwolle
<i>Kunstst.</i>	Kunststoffe
<i>Labor. Praktika</i>	Laboratornaja Praktika < russ. > [La Pratique du Laboratoire]
<i>La Nature</i>	La Nature. Paris
<i>Lancet</i>	Lancet. London
<i>Landolt-Börnst.</i>	LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl.
<i>Landw. Jb.</i>	Landwirtschaftliche Jahrbücher
<i>Landw. Jb. Schweiz</i>	Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz
<i>Le Cancer</i>	Le Cancer. Brüssel
<i>Leipz. Monatschr.</i>	Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie
<i>Textilind.</i>	
<i>Listy cukrovar.</i>	Listy Cukrovarnické. Prag
<i>Lotos</i>	Lotos. Naturwissenschaftliche Zeitschrift. Prag
<i>L. V. St.</i>	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
<i>M.</i>	Monatshefte für Chemie
<i>Mag. chem. Folyóirat</i>	Magyar Chemiai Folyóirat
<i>Mag. gyógysz. Társ.</i>	Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Berichte der Ungarischen Pharmazeutischen Gesellschaft]
<i>Ért.</i>	
<i>Manufact. Chemist J.</i>	Manufacturing Chemist and Pharmaceutical, Cosmetic and Photographic Trade Journal
<i>Maslob. žir. Delo</i>	Maslobojno-žirovoe Delo < russ. >
<i>Math.-fys. Medd.</i>	Mathematisk-fysiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
<i>danske Vid. Selsk.</i>	
<i>Mat. természettud.</i>	Matematikai és Természettudományi Értesítő. A Magyar Tudományos Akadémia III. Osztályának Folyóirata [Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger d. Ungarischen Akademie der Wissenschaften]
<i>Értesítő</i>	
<i>Med. Ch. I. G.</i>	Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie AG.
<i>Medd. Carlsberg</i>	Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet
<i>Medd. Ing. Vet. Akad.</i>	Ingeniörs Vetenskaps Akademien; Meddelanden
<i>Medd. Vet.-Akad.</i>	Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut
<i>Nobelinst.</i>	

Kürzung	Titel
<i>Meded. Rijksinst. pharmacoth. Onderzoek</i>	Mededeelingen van het Rijks-Instituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek
<i>Med. Klinik</i>	Medizinische Klinik
<i>Med. Welt</i>	Medizinische Welt. Berlin
<i>Melliand Textilb.</i>	MELLIAND Textilberichte
<i>Mém. Acad. Belg. 8^o</i>	Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Mémoires. Collection in —8 ^o
<i>Mém. Acad. Inst. France</i>	Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France
<i>Mem. Accad. Ital.</i>	Reale Accademia d'Italia: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
<i>Mem. Accad. Lincei</i>	Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei: Memorie delle Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
<i>Mem. Coll. Agric. Kyoto</i>	Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imp. University, Chemical Series
<i>Mem. Coll. Eng. Kyoto</i>	Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University
<i>Mem. Coll. Sci. Kyoto</i>	Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University
<i>Mém. Poud.</i>	Mémorial des Poudres
<i>Mem. Pr. Manchester Soc.</i>	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
<i>Mem. Ryojun Coll. Eng. Mercks Jber.</i>	Memoirs of the Ryojun College of Engineering E. MERCK'S Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie
<i>Metal Ind. London</i>	Metal Industry. London
<i>Metall Erz</i>	Metall und Erz
<i>Mikroch.</i>	Mikrochemie. Wien
<i>Mikroch. Acta</i>	Mikrochimica Acta
<i>Milchwirtsch. Forsch.</i>	Milchwirtschaftliche Forschungen
<i>Milchwirtsch. Zbl.</i>	Milchwirtschaftliches Zentralblatt
<i>Militärw. tech. Mitt. Wien</i>	Militärwissenschaftliche und Technische Mitteilungen. Wien
<i>Mining Met.</i>	Mining and Metallurgy
<i>Min. Mag.</i>	Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society
<i>Min. petrogr. Mitt.</i>	Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. B: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen
<i>Min. Yearb. Bur. Mines</i>	US Bureau of Mines: Minerals Yearbook
<i>Mitt. Braunk.-Forsch. Berl.</i>	Mitteilungen der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
<i>Mitt. dtsch. Materialpr.-Anst.</i>	Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten
<i>Mitt. Kaliforsch.-Anst.</i>	Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt
<i>Mitt. Lebensmittel-unters. Hyg.</i>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
<i>Mitt. Materialpr. Berl.</i>	Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt
<i>Mitt. med. Ges. Okayama</i>	Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Okayama
<i>Mod. Plastics</i>	Modern Plastics
<i>Monatbull. Schw. Gas-Wasserf.</i>	Monatsbulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern
<i>Monath. Seide Kunstsd.</i>	Monatshefte für Seide und Kunstseide
<i>Monatschr. Kinderheilk.</i>	Monatsschrift für Kinderheilkunde
<i>Monatschr. Textilind.</i>	Monatschrift für Textil-Industrie
<i>Monit. Prod. chim.</i>	Moniteur des Produits Chimiques
<i>Monit. scient.</i>	Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville
<i>Monthly Bl. agric. Sci.</i>	Monthly Bulletin of Agricultural Science and Practice
<i>Münch. med. Wschr.</i>	Münchener Medizinische Wochenschrift
<i>Nachr. Akad. Göttingen</i>	Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse

Kürzung	Titel
<i>Nachr. Ges. Wiss. Göttingen</i>	Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
<i>Nation. Cent. Univ. Sci. Rep.</i>	National Central University Science Reports. Nanking
<i>Nation. Petr. News</i>	National Petroleum News
<i>Nature</i>	Nature. London
<i>Naturwiss.</i>	Naturwissenschaften
<i>Natuurw. Tijdsch.</i>	Natuurwetenschappelijk Tijdschrift
<i>N. Cim.</i>	Nuovo Cimento
<i>Nederl. Tijdsch. Geneesk.</i>	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde
<i>Nederl. Tijdsch. Natuurk.</i>	Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
<i>Neft. Chozajstvo</i>	Neftjanoe Chozajstvo < russ. >
<i>Nitrocell.</i>	Nitrocellulose
<i>Norsk geol. Tidsskr.</i>	Norsk Geologisk Tidsskrift
<i>Nouv. Chim.</i>	Nouvelles de la Chimie
<i>Öf. Fi.</i>	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, A: Matematik och Naturvetenskap
<i>Öle, Fette, Wachse</i>	Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik
<i>Öl-Fett-Ind</i>	Öl- und Fettindustrie. Wien
<i>Öl-Fett-Ztg.</i>	Allgemeine Öl- und Fettzeitung
<i>Öl Kohle</i>	Öl und Kohle
<i>Öst. bot. Z.</i>	Österreichische Botanische Zeitschrift
<i>Öst. Chemiker-Ztg.</i>	Österreichische Chemiker-Zeitung
<i>Öst.-ung. Z. Zuckerind. Landw.</i>	Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
<i>Oil Fat Ind.</i>	Oil and Fat Industries
<i>Oil Gas J.</i>	Oil and Gas Journal
<i>Oil Soap</i>	Oil and Soap
<i>Oklahoma agric. Exp. Stat. Bl.</i>	Oklahoma Agricultural Experiment Station; Bulletin
<i>Org. Synth.</i>	Organic Syntheses, New York.
<i>Paper Trade J.</i>	Paper Trade Journal
<i>Papierf.</i>	Papier-Fabrikant
<i>Parf. France</i>	Parfums de France
<i>Parf. mod.</i>	Parfumerie Moderne
<i>Parfumeur Augsb.</i>	Parfumeur. Beiblatt zur Seifensieder-Zeitung. Augsburg
<i>Parf.-Ztg. Wien</i>	Parfümerie-Zeitung. Wien
<i>P. C. H.</i>	Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland
<i>Perfum. essent. Oil Rec.</i>	Perfumery and Essential Oil Record
<i>Period Min.</i>	Periodico di Mineralogia
<i>Petr.</i>	Petroleum. Berlin
<i>Petr. Age</i>	Petroleum Age
<i>Petr. Mag.</i>	Petroleum Magazine. Chicago
<i>Petr. Technol.</i>	Petroleum Technology
<i>Petr. Times</i>	Petroleum Times
<i>Pflügers Arch. Physiol.</i>	PFLÜGERS Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere
<i>Pharmacia</i>	Pharmacia. Reval
<i>Pharm. Acta Helv.</i>	Pharmaceutica Acta Helvetiae
<i>Pharm. Ber.</i>	Pharmazeutische Berichte. Leverkusen, I. G.
<i>Pharm. J.</i>	Pharmaceutical Journal
<i>Pharm. Monath.</i>	Pharmazeutische Monatshefte
<i>Pharm. Post</i>	Pharmazeutische Post
<i>Pharm. Presse</i>	Pharmazeutische Presse
<i>Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië</i>	Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
<i>Pharm. Weekb.</i>	Pharmaceutisch Weekblad

Kürzung	Titel
<i>Pharm. Ztg.</i>	Pharmazeutische Zeitung
<i>Ph. Ch.</i>	Zeitschrift für Physikalische Chemie
<i>Philippine J. Sci.</i>	Philippine Journal of Science
<i>Phil. Mag.</i>	Philosophical Magazine
<i>Phil. Trans.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
<i>Phot. Ind.</i>	Photographische Industrie
<i>Phot. J.</i>	Photographic Journal
<i>Phot. Korresp.</i>	Photographische Korrespondenz
<i>Physica</i>	Physica. Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
<i>Phys. Rev.</i>	Physical Review
<i>Phys. Z.</i>	Physikalische Zeitschrift. Leipzig
<i>Phys. Z. Sowjet.</i>	Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion
<i>Physiol. Rev.</i>	Physiological Reviews. Baltimore
<i>Planta</i>	Planta. Archiv für Wissenschaftliche Botanik = Zeitschrift für Wissenschaftliche Biologie, Abt. E
<i>Plant Physiol.</i>	Plant Physiology
<i>Policl. Sez. prat.</i>	Policlinico, Sezione Pratica. Rom
<i>Pr. Acad. Tokyo</i>	Proceedings of the Imperial Academy. Tokyo
<i>Prace Komisji lekar. Poznań</i>	Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk: Prace Komisji Lekar- skiej
<i>Pr. Akad. Amsterdam</i>	Proceedings Koninklijke Nederlandsche Akademie van Weten- schappen
<i>Prakt. Desinf.</i>	Praktischer Desinfektor
<i>Pr. am. Acad. Arts Sci.</i>	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences
<i>Pr. Cambridge phil. Soc.</i>	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
<i>Pr. chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society. London
<i>Pr. Durham phil. Soc.</i>	Proceedings of the University of Durham Philosophical Society
<i>Pr. Indiana Acad.</i>	Proceedings of the Indiana Academy of Science
<i>Pr. indian Acad.</i>	Proceedings of the Indian Academy of Sciences
<i>Pr. indian Assoc. Cult. Sci.</i>	Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
<i>Pr. indian Sci. Congr.</i>	Proceedings of the Indian Science Congress
<i>Pr. irish Acad.</i>	Proceedings of the Royal Irish Academy
<i>Pr. Leeds phil. lit. Soc.</i>	Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scien- tific Section
<i>Pr. nation. Acad. India</i>	Proceedings of the National Academy of Sciences, India
<i>Pr. nation. Acad. USA.</i>	Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
<i>Promyšl. org. Chim.</i>	Promyšlennost' Organičeskoj Chimii < russ. >
<i>Protopl.</i>	Protoplasma
<i>Pr. phys.-math. Soc. Japan</i>	Proceedings of the Physico-mathematical Society of Japan
<i>Pr. phys. Soc. London</i>	Proceedings of the Physical Society, London
<i>Pr. roy. canad. Inst.</i>	Proceedings of the Royal Canadian Institute
<i>Pr. roy. Inst. Gr. Britain</i>	Proceedings of the Royal Institution of Great Britain
<i>Pr. roy. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society. London
<i>Pr. roy. Soc. Edinburgh</i>	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
<i>Pr. roy. Soc. Med.</i>	Proceedings of the Royal Society of Medicine
<i>Pr. roy. Soc. Queensland</i>	Proceedings of the Royal Society of Queensland
<i>Pr. Soc. biol. Chemists India</i>	Proceedings of the Society of Biological Chemists (India)
<i>Pr. Soc. exp. Biol. Med.</i>	Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine
<i>Przeg. chem.</i>	Przegląd Chemiczny
<i>Przem. chem.</i>	Przemysł Chemiczny
<i>Publ. Carnegie Inst.</i>	Carnegie Institution of Washington: Publications
<i>Publ. Health Rep.</i>	U. S. Public Health Service: Public Health Reports
<i>Quart. J. exp. Physiol.</i>	Quarterly Journal of Experimental Physiology
<i>Quart. J. Pharm. Pharmacol.</i>	Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology
<i>Quím. Ind.</i>	Química e Industria

Kürzung	Titel
<i>R.</i>	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
<i>R. A. L.</i>	Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali: Rendiconti
<i>Rasāyanam</i>	Rasāyanam (Journal for the Progress of Chemical Science)
<i>Rass. Clin. Terap.</i>	Rassegna di Clinica, Terapia e Scienze Affini
<i>Rayon Rec.</i>	Rayon Record
<i>Rayon Textile Monthly</i>	Rayon Textile Monthly
<i>Rec. Trav. bot. néerl.</i>	Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais
<i>Rend. Accad. Sci. fis. Napoli</i>	Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche, Napoli
<i>Rend. Fac. Sci. Cagliari</i>	Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari
<i>Rend. Ist. lomb.</i>	Rendiconti dell'Istituto Lombardo di Scienze e Lettere
<i>Rev. brasil. Chim.</i>	Revista Brasileira de Chimica
<i>Rev. Chim. ind.</i>	Revue de Chimie Industrielle
<i>Rev. Chim. ind. Monit. scient.</i>	Revue de Chimie Industrielle et Le Moniteur Scientifique Quesneville Réunis
<i>Rev. Chim. pura appl.</i>	Revista de Chimica Pura e Applicada. Porto
<i>Rev. Fac. Cienc. quim.</i>	Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, La Plata
<i>Rev. Fac. Sci. Istanbul</i>	Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul
<i>Rev. gén. Bot.</i>	Revue Générale de Botanique
<i>Rev. gén. Caoutch.</i>	Revue Générale du Caoutchouc
<i>Rev. gén. Colloides</i>	Revue Générale des Colloides
<i>Rev. gén. Mat. col.</i>	Revue Générale des Matières Colorantes
<i>Rev. gén. Mat. plast.</i>	Revue Générale des Matières Plastiques
<i>Rev. gén. Sci. pures appl.</i>	Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées
<i>Rev. Marques, Parf. France</i>	Revue des Marques. Parfums de France
<i>Rev. med. Suisse rom.</i>	Revue Médicale de la Suisse Romande
<i>Rev. Parf.</i>	Revue de la Parfumerie et des Industries s'y rattachant
<i>Rev. phys. Chem. Japan</i>	Review of Physical Chemistry of Japan
<i>Rev. Prod. chim.</i>	Revue des Produits Chimiques
<i>Rev. Quim. Farm.</i>	Revista de Química e Farmacia. Rio de Janeiro
<i>Rev. scient.</i>	Revue Scientifique
<i>Ric. scient. Progr. techn. Econ. naz.</i>	Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico nell'Economia Nazionale
<i>Riechstoffind.</i>	Riechstoffindustrie und Kosmetik
<i>Rinascenza med.</i>	Rinascenza Medica. Napoli
<i>Riv. ital. Essence Prof.</i>	Rivista Italiana delle Essence e Profumi
<i>Roczniki Chem.</i>	Roczniki Chemji [Annales Societatis Chimicae Polonorum]
<i>Roczniki Farm.</i>	Roczniki Farmacji
<i>Roczniki Nauk roln.</i>	Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. [Polish Agricultural and Forest Annual]
<i>Rubber Chem. Technol.</i>	Rubber Chemistry and Technology
<i>Russ. fiziol. Z.</i>	Russkij Fiziologičeskij Žurnal < russ. > [Russian Physiological Journal]
<i>Sachar</i>	Sachar < russ. > [Sugar]
<i>Sammlg. Vergiftungsf.</i>	[FÜHNFR-WIELANDS] Sammlung von Vergiftungsfällen
<i>Sber. Akad. Wien</i>	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
<i>Sber. bayr. Akad.</i>	Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
<i>Sber. Ges. Naturwiss. Marburg</i>	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg
<i>Sber. Heidelb. Akad.</i>	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
<i>Sber. naturf. Ges. Rostock</i>	Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock
<i>Sber. phys.-med. Ges. Würzburg</i>	Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg

Kürzung	Titel
<i>Sber. preuß. Akad.</i>	Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin, Physikalisch-mathematische Klasse
<i>Sborník čsl. Akad. zeměd.</i>	Sborník Československé Akademie Zemědělské [Annalen der Tschechoslowakischen Akademie der Landwirtschaft]
<i>Schmerz</i>	Schmerz, Narkose, Anästhesie
<i>Schultz Tab.</i>	GUSTAV SCHULTZ: Farbstofftabellen. 7. Aufl. von LUDWIG LEHMANN
<i>Schweiz. Apoth.-Ztg.</i>	Schweizerische Apotheker-Zeitung
<i>Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.</i>	Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie
<i>Schweiz. med. Wochr.</i>	Schweizerische Medizinische Wochenschrift
<i>Schweiz. P.</i>	Schweizer Patent
<i>Schweiz. Wochr. Ch. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie
<i>Sci.</i>	Science. New York
<i>Sci. Culture</i>	Science and Culture. Calcutta
<i>Scient. J. roy. Coll. Sci.</i>	Scientific Journal of the Royal College of Science. London
<i>Scient. Pap. Bur. Stand.</i>	Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington
<i>Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.</i>	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo
<i>Scient. Pr. roy. Dublin Soc.</i>	Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society
<i>Sci. pharm.</i>	Scientia Pharmaceutica (Beilage zu Pharmazeutische Presse). Wien
<i>Sci. Rep. Inst. infect. Diseases</i>	Scientific Reports from the Government Institute for Infectious Diseases. Tokyo
<i>Sci. Rep. Tōhoku Univ.</i>	Science Reports of the Tōhoku Imperial University
<i>Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku</i>	Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku (Tokyo University of Literature and Science)
<i>Seide</i>	Seide. Krefeld
<i>Seife</i>	Seife. Wien
<i>Seifens.-Ztg.</i>	Seifensieder-Zeitung
<i>Silk J.</i>	Silk Journal
<i>Silk J. Rayon Wd.</i>	Silk Journal and Rayon World
<i>Silk Rayon</i>	Silk & Rayon
<i>Skand. Arch. Physiol. Soc.</i>	Skandinavisches Archiv für Physiologie
<i>Soil Sci.</i>	Journal of the Chemical Society. London
<i>Sov. Sachar</i>	Soil Science. Baltimore
<i>Sperim.</i>	Sovetskij Sachar < russ. >
<i>Spisy lēk. Fak. Mas. Univ.</i>	Sperimentale. Archivio di Biologia Normale e Patologica
<i>Spisy přírodov. Karl. Univ.</i>	Spisy Lékařské Fakulty Masarykovy University, Brno [Publications de la Faculté de Médecine]
<i>Spisy přírodov. Mas. Univ.</i>	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Karlovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Praha]
<i>Sprawozd. Chemji Higieny</i>	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Masarykovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk. Brno]
<i>Sprawozd. Inst. farm.</i>	Sprawozdania z Prac Działu Chemji Państwowego Zakładu Higieny [Bulletin des Travaux du Département de Chimie de l'Institut d'Hygiène d'État. Warschau]
<i>Sprawozd. Tow. fizycz.</i>	Sprawozdania z Prac Państwowego Instytutu Farmaceutycznego [Bulletin des Travaux de l'Institut Pharmaceutique d'État]
<i>Stahl Eisen</i>	Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego [Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique]
<i>Staz. sperim. agrar. ital.</i>	Stahl und Eisen
<i>Südd. Apoth.-Ztg.</i>	Stazione Sperimentali Agrarie Italiane
<i>Suomen Kem.</i>	Süddeutsche Apotheker-Zeitung
<i>Svensk farm. Tidskr.</i>	Suomen Kemistilehti [Acta Chemica Fennica]
<i>Svensk kem. Tidskr.</i>	Svensk Farmaceutisk Tidskrift
<i>Sv. Vet.-Akad. Handl.</i>	Svensk Kemisk Tidskrift
	Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademins Handlingar

Kürzung	Titel
<i>Tabač. Promyšl.</i>	Tabačnaja Promyšlennost' SSSR < russ. >
<i>Tech. Bl. N. Y. State agric. Exp. Station</i>	New York State Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
<i>Tech. Bl. Oklahoma agric. exp. Station</i>	Oklahoma Agricultural and Mechanical College; Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
<i>Technol. Rep. Tōhoku Univ.</i>	Technology Reports of the Tōhoku Imperial University
<i>Tech. Pap. Bur. Mines Teintex</i>	US Bureau of Mines: Technical Papers. Washington
<i>Tekn. Tidskr.</i>	Teintex. Paris
<i>Terapevt. Arch.</i>	Teknisk Tidskrift. Stockholm
<i>Textile Colorist</i>	Terapevtičeskij Archiv < russ. >
<i>Textile Forschg.</i>	Textile Colorist. New York
<i>Textile Wd.</i>	Textile Forschung
<i>Therap. Gegenw.</i>	Textile World. New York
<i>Tidskr. Kjemi Bergv.</i>	Therapie der Gegenwart
<i>Tierernähr.</i>	Tidskrift för Kjemi og Bergvesen
<i>Tōhoku J. exp. Med.</i>	Tierernährung. Leipzig
<i>Trans. am. electroch. Soc.</i>	Tōhoku Journal of Experimental Medicine
<i>Trans. electroch. Soc.</i>	Transactions of the American Electrochemical Society
<i>Trans. Faraday Soc.</i>	Transactions of the Electrochemical Society. New York
<i>Trans. Inst. Rubber Ind.</i>	Transactions of the Faraday Society
<i>Trans. Kansas Acad.</i>	Transactions of the Institution of the Rubber Industry
<i>Trans. opt. Soc.</i>	Transactions of the Kansas Academy of Science
<i>Trans. Pr. New Zealand Inst.</i>	Transactions of the Optical Society. London
<i>Trans. roy. Soc. Canada</i>	Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute
<i>Trans. roy. Soc. Edinb.</i>	Transactions of the Royal Society of Canada
<i>Trans. roy. Soc. New Zealand</i>	Transactions of the Royal Society of Edinburgh
<i>Trans. roy. Soc. S. Africa</i>	Transactions and Proceedings of the Royal Society of New Zealand
<i>Trudy chim.-farm. Inst.</i>	Transactions of the Royal Society of South Africa
<i>Trudy Inst. č. chim. Reakt.</i>	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Naučnogo Chimiko-farmaceutičeskogo Instituta < russ. > [Transactions of the Scientific Chemical-pharmaceutical Institute]
<i>Trudy Inst. prikl. Chim.</i>	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Instituta Čistych Chimičeskich Reaktivov < russ. > [Transactions of the Institute for Pure Reagents]
<i>Trudy jubil. Mendeleev. S.</i>	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Gosudarstvennogo Instituta Prikladnoj Chimii < russ. > [Transactions of the State Institute of Applied Chemistry]
<i>Trudy Mendeleev. S.</i>	Trudy Jubilejnogo Mendeleevskogo S-ezda < russ. > [Travaux du Congrès Mendeleev]
<i>Trudy sibirsk. sel'skochoz. Akad.</i>	Trudy Vsesojuznogo Mendeleevskogo S-ezda po Teoretičeskoi i Prikladnoj Chimii
<i>Trudy vitamin. Inst.</i>	Trudy Sibirskoj Sel'skochozjajstvennoj Akademii < russ. > [Transactions of the Siberian Academy of Agriculture and Forestry]
<i>Ukr. biochem. Ž.</i>	Trudy Vsesojuznogo Naučno-issledovatel'skogo Vitaminnogo Instituta Narkompiščeproma S.S.S.R. < russ. > [Proceedings of the Scientific Institute for Vitamin Research of the People's Commissariat for Food Industry of the U.S.S.R.]
<i>Ukr. chemič. Ž.</i>	Ukraїnśkij Biochemičnij Žurnal < ukr. > [Ukrainian Biochemical Journal]
<i>Umschau</i>	Ukraїnśkij Chemičnij Žurnal, Naukova Častina < ukr. > [Journal Chimique de l'Ukraїne, Partie Scientifique]
<i>Univ. Kansas Sci. Bl.</i>	Umschau in Wissenschaft und Technik
<i>Univ. Philippines Sci. Bl.</i>	University of Kansas Science Bulletin
	University of the Philippine Natural and Applied Science Bulletin

Kürzung	Titel
<i>Uppsala Läkaref. Förh.</i> <i>Uspechi Chim.</i> <i>Uspechi Fiz.</i>	Uppsala Läkareförening Förhandlingar [Chimičeskij Žurnal, Serija G:] Uspechi Chimii < russ. > Uspechi Fizičeskich Nauk < russ. >
<i>Verh. Akad. Amsterdam</i>	Verhandeligen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde. Amsterdam
<i>Verh. dtsh. phys. Ges.</i> <i>Verh. Ges. dtsh. Naturf.</i> <i>Verh. naturf. Ges. Basel</i> <i>Verh. phys.-med. Ges.</i> <i>Würzburg</i>	Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel Verhandlungen der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg
<i>Veröff. wiss. Zentrallab.</i> <i>Agfa</i>	Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G.
<i>Versl. Akad. Amsterdam</i>	Verslag van de Gewone Vergadering der Afdeeling Natuurkunde, Nederlandsche Akademie van Wetenschappen [Bis 1924 Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Verslagen . . .]
<i>Versl. Meded. Akad.</i> <i>Amsterdam</i>	Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Weten- schappen, Afdeeling Letterkunde. Amsterdam
<i>Věstnik čes. Spol. Nauk</i>	Věstnik České Společnosti Nauk. Sitzungsberichte der Böhmischem Gesellschaft der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaft- liche Klasse
<i>Virch. Arch. path. Anat.</i>	[VIRCHOWS] Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie und für Klinische Medizin
<i>Vjschr. naturf. Ges.</i> <i>Zürich</i>	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich
<i>Vrač. Dělo</i>	Vračebnoe Dělo < russ. >
<i>Wasser Gas</i> <i>Wiadom. farm.</i> <i>Wien. klin. Wschr.</i> <i>Wien. med. Wschr.</i> <i>Wien. pharm. Wschr.</i> <i>Wiss. Ind.</i> <i>Wiss. Mitt. öst. Heil-</i> <i>mittelst.</i> <i>Wiss. Veröff. Siemens</i> <i>Wochbl. Papierf.</i> <i>Wschr. Brau.</i>	Wasser und Gas Wiadomości Farmaceutyczne Wiener Klinische Wochenschrift Wiener Medizinische Wochenschrift Wiener Pharmazeutische Wochenschrift Wissenschaft und Industrie Wissenschaftliche Mitteilungen der Österreichischen Heilmittelstelle Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken Wochenblatt für Papierfabrikation Wochenschrift für Brauerei
<i>Z.</i> <i>Z. ang. Ch.</i> <i>Z. angew. Entomol.</i> <i>Z. anorg. Ch.</i> <i>Zavod. Labor.</i> <i>Z. Biol.</i> <i>Zbl. Agrikulturch.</i>	Zeitschrift für Chemie Zeitschrift für Angewandte Chemie Zeitschrift für Angewandte Entomologie Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie Zavodskaja Laboratorija < russ. > Zeitschrift für Biologie, München BIEDERMANN'S Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb
<i>Zbl. Bakt. Parasitenk.</i>	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektions- krankheiten
<i>Zbl. Gewerbehyg.</i> <i>Zbl. Gynäkol.</i> <i>Zbl. inn. Med.</i> <i>Zbl. Min.</i> <i>Zbl. Physiol.</i> <i>Zbl. Zuckerind.</i> <i>Z. Bot.</i> <i>Z. Brauw.</i> <i>Z. chim. Promyšl.</i> <i>Z. dtsh. Öl-Fettind.</i>	Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung Zentralblatt für Gynäkologie Zentralblatt für Innere Medizin. Leipzig Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie Zentralblatt für Physiologie Centralblatt für die Zuckerindustrie Zeitschrift für Botanik Zeitschrift für das gesamte Brauwesen Žurnal Chimičeskoj Promyšlennosti < russ. > Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie

Kürzung	Titel
<i>Z. eksp. Biol.</i>	Žurnal eksperimental'noj Biologii i Mediciny < russ. >
<i>Z. eksp. teor. Fiz.</i>	[Fizičeskij Žurnal, A:] Žurnal Eksperimental'noj i Teoretičeskoj Fiziki < russ. >
<i>Z. El. Ch.</i>	Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie
<i>Zellst. Pap.</i>	Zellstoff und Papier
<i>Z. exp. Med.</i>	Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin
<i>Z. fiz. Chim.</i>	[Chimičeskij Žurnal, Serija V:] Žurnal Fizičeskoj Chimii < russ. > [Journal of Physical Chemistry]
<i>Z. Hyg. Inf.-Kr.</i>	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
<i>Z. Immunitätsf. Therap.</i>	Zeitschrift für Immunitätsforschung und Experimentelle Therapie
<i>Z. Kälteind.</i>	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
<i>Z. Kinderheilk.</i>	Zeitschrift für Kinderheilkunde
<i>Z. klin. Med.</i>	Zeitschrift für Klinische Medizin
<i>Z. Kr.</i>	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
<i>Z. Kr. Ref.</i>	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie; Referatenteil
<i>Z. Kr. Strukturber.</i>	Zeitschrift für Kristallographie; Strukturbericht
<i>Z. Krebsf.</i>	Zeitschrift für Krebsforschung
<i>Z. med. Ch.</i>	Zeitschrift für Medizinische Chemie
<i>Z. Mühlenw.</i>	Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen
<i>Z. Naturwiss.</i>	Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft
<i>Z. obšč. Chim.</i>	[Chimičeskij Žurnal, Serija A:] Žurnal Obščej Chimii < russ. > [Journal of General Chemistry]
<i>Z. öst. Apoth.-Verein</i>	Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereines
<i>Z. Pflanzenernähr.</i>	Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde
<i>Z. Phys.</i>	Zeitschrift für Physik
<i>Z. phys.-chem. Materialf.</i>	Zeitschrift für Physikalisch-chemische Materialforschung. Prag
<i>Z. Pilzk.</i>	Zeitschrift für Pilzkunde
<i>Z. prikl. Chim.</i>	[Chimičeskij Žurnal, Serija B:] Žurnal Prikladnoj Chimii < russ. > [Journal of Applied Chemistry]
<i>Z. prikl. Fiz.</i>	Žurnal Prikladnoj Fiziki < russ. > Journal of Applied Physics
<i>Z. rezin. Promyšl.</i>	Žurnal Rezinovoj Promyšlennosti < russ. > [Journal of the Rubber Industry (U.S.S.R.)]
<i>Z. sach. Promyšl.</i>	Žurnal Sacharnoj Promyšlennosti < russ. >
<i>Z. Schieß.-Sprengstoffw.</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
<i>Z. Spiritusind.</i>	Zeitschrift für Spiritusindustrie
<i>Z. tech. Biol.</i>	Zeitschrift für Technische Biologie
<i>Z. tech. Fiz.</i>	[Fizičeskij Žurnal, B:] Žurnal Techničeskoj Fiziki < russ. >
<i>Z. tech. Phys.</i>	Zeitschrift für Technische Physik
<i>Z. Textilind.</i>	Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie
<i>Z. Tierernähr.</i>	Zeitschrift für Tierernährung und Futtermittelkunde
<i>Z. Tierzüchtg.</i>	Zeitschrift für Tierzüchtung und Züchtungsbiologie
<i>Z. Unters. Lebensm.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel
<i>Z. Unters. Nahr.-Genußm.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel
<i>Z. Verein dtsch. Zuckerind.</i>	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie
<i>Z. Vitaminf.</i>	Zeitschrift für Vitaminforschung. Bern
<i>Z. Wirtschaftsg. Zuckerind.</i>	Zeitschrift der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie
<i>Z. wiss. Mikr.</i>	Zeitschrift für Wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik
<i>Z. wiss. Phot.</i>	Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie
<i>Zymol. Chim. Coll.</i>	Zymologica Chimica dei Colloidi e degli Zuccheri
<i>Z. Zuckerind. Böhm.</i>	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen
<i>Z. Zuckerind. Čsl. št.</i>	Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Čechoslowakischen Republik Žurnal Russkogo Fiziko-chimičeskogo Obščestva < russ. >. Čast' Chimičeskaja (= Chem. Teil)

Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften.

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
A.	314—319	320—325	326—329	330—337	338—343	344—350	351—357	358—363	364—371	372—377	378—385	386—394	395—401
A. ch.	[7] 22—24	25—27	28—30	[8] 1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30
Am.	25—26	27—28	29—30	31—32	33—34	35—36	37—38	39—40	41—42	43—44	45—46	47—48	49—50
Am. Soc.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ann. Phys.	[4] 4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36	37—39	40—42
Ar.	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251
B.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Biochem. J.						1	2	3	4	5	6	7	
Bio. Z.						1	2—6	7—14	15—22	23—29	30—37	38—47	48—57
Bl.	[3] 25—26	27—28	29—30	31—32	33—34	35—36	[4] 1—2	3—4	5—6	7—8	9—10	11—12	13—14
Chem. N.	83—84	85—86	87—88	89—90	91—92	93—94	95—96	97—98	99—100	101—102	103—104	105—106	107—108
Ch. Z.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
C. r.	132—133	134—135	136—137	138—139	140—141	142—143	144—145	146—147	148—149	150—151	152—153	154—155	156—157
Fr.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
G.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
H.	31—33	34—36	37—39	40—42	43—46	47—49	50—53	54—57	58—63	64—69	70—75	76—82	83—88
J. ind. eng. Chem.									1	2	3	4	5
J. biol. Chem.						1	2, 3	4	5, 6	7	8, 9	10—12	13—16
J. Chim. phys.						4	5	6	7	8	9	10	11
J. Pharm. Chim.	[6] 13—14	15—16	17—18	19—20	21—22	23—24	25—26	27—28	29—30	[7] 1—2	3—4	5—6	7—8
J. phys. Chem.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
J. pr.	[2] 63—64	65—66	67—68	69—70	71—72	73—74	75—76	77—78	79—80	81—82	83—84	85—86	87—88
J. Soc. chem. Ind.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
M.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Ph. Ch.	36—38	39—41	42—46	47—49	50—53	54—56	57—60	61—64	65—69	70—74	75—77	78—80	81—85
Phys. Rev.	[1] 12—13	14—15	16—17	18—19	20—21	22—23	24—25	26—27	28—29	30—31	32—33	34—35	[2] 1—2
Pr. roy. Soc. [A]	67—68	69—70	71	72—73	74—76	77	78—79	80—81	82	83	84—85	86—87	88
R.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
R. A. L.	[5] 10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Soc.	79—80	81—82	83—84	85—86	87—88	89—90	91—92	93—94	95—96	97—98	99—100	101—102	103—104
Z. ang. Ch.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Z. anorg. Ch.	26—28	29—32	33—37	38—42	43—47	48—51	52—55	56—60	61—64	65—68	69—72	73—78	79—83
Z. El. Ch.	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Z. Kr.	34	35—36	37	38—39	40	41	42—43	44—45	46	47	48—49	50	51—52
Z.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45

	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
A.	402-406	407-410	411	412, 413	414-417	418, 419	420, 421	422-425	426-429	430-434	435-440	441-445	446-450
A. ch.	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Am. Soc.	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Ann. Phys.	[4] 43-45	46-48	49-51	52-54	55-57	58-60	61-63	64-66	67-69	70-72	73-75	76-78	79-81
Ann. Physique ...	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Ar.	262	253	254	255	256	257	258	259	260	261	1924	1925	1926
B.	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Biochem. J.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bio. Z.	58-67	68-71	72-77	78-84	85-92	93-100	101-112	113-125	126-133	134-143	144-154	155-166	167-179
Bl.	[4] 15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40
Chem. N.	109, 110	111, 112	113, 114	115, 116	117	118, 119	120, 121	122, 123	124, 125	126, 127	128, 129	130, 131	132, 133
Ch. Z.	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
C. r.	158, 159	160, 161	162, 163	164, 165	166, 167	168, 169	170, 171	172, 173	174, 175	176, 177	178, 179	180, 181	182, 183
Fr.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62, 63	64	65, 66	67-69
G.	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
H.	89-92	93-95	96, 97	98-100	101-103	104-107	108-111	112-117	118-123	124-131	132-141	142-150	151-161
Helv.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
J. ind. eng. Chem.	17-19	20-23	24-28	29-32	33-36	37-40	41-44	45-49	50-54	55-57	58-61	62-66	67-71
J. biol. Chem.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
J. Chim. phys.	[7] 9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[8] 1. 2	3. 4
J. Pharm. Chim.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J. phys. Chem.	[2] 89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99	100	101-103	104. 105	106	107. 108	109-111	112-114
J. pr.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
J. Soc. chem. Ind.	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
M.	86-88	89, 90	91	92	93	94-96	97-99	100-102	103-107	108-113	114-118	119-124	125
Ph. Ch.	[2] 3. 4.	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28
Phys. Rev.	59. 90	91	92	93	94	95	96. 97	98. 99	100. 101	102-104	105. 106	107-109	110-112
Pr. roy. Soc. [A] ...	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
R.	[5] 23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	[6] 1. 2	3. 4
R. A. L.	105, 106	107, 108	109, 110	111, 112	113, 114	115, 116	117, 118	119, 120	121, 122	123, 124	125, 126	127, 128	129
Soc.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Z. ang. Ch.	84-89	90-93	94-98	99-101	102-104	105-108	109-114	115-119	120-125	126-131	132-141	142-149	150-158
Z. anorg. Ch.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Z. El. Ch.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
Z. Kr.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58

	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
A.	451-459	460-467	468-476	477-484	485-491	492-499	500-507	508-514	515-520	521-526	527-532	533-536	537-542
A. ch.	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
Am. Soc.	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Ang. Ch.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Ann. Phys.	[4] 82-84	85-87	[5] 1-3	4-7	8-11	12-15	16-18	19-21	22-24	25-27	28-30	31-33	34-36
Ann. Physique ...	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
B.	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Biochem. J.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Bio. Z.	180-191	192-203	204-216	217-229	230-243	244-256	257-267	268-274	275-282	283-288	289-294	295-299	300-302
Bl.	[4] 41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	[5] 1	2	3	4	5	6
Chem. N.	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145	57	58	59	60	61	62	63
Ch. Z.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
C. r.	184. 185	186. 187	188. 189	190. 191	192. 193	194. 195	196. 197	198. 199	200. 201	202. 203	204. 205	206. 207	208. 209
Fr.	70-72	73-75	76-78	79-82	83-86	87-90	91-95	96-99	100-103	104-107	108-110	111-114	115-117
G.	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
H.	162-172	173-179	180-185	186-193	194-203	204-213	214-222	223-230	231-237	238-244	245-250	251-256	257-261
Helv.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ind. eng. Chem. ...	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
J. biol. Chem.	72-75	76-80	81-84	85-89	90-93	94-98	99-103	104-107	108-111	112-116	117-121	122-126	127-131
J. Chim. phys.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
J. Pharm. Chim. ...	[8] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30
J. phys. Chem. ...	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
J. pr.	[2]	118. 119	120-123	124-128	129-131	132-135	136-138	139-141	142. 143	144-146	147-149	150. 151	152. 153
J. Soc. chem. Ind. ...	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
M.	48	49. 50	51-54	55. 56	57. 58	59-61	62	63. 64	65. 66	67-69	70	71	72
Ph. Ch. [A]	125-130	131-139	140-145	146-151	152-157	158-162	163-167	168-171	172-174	175-177	178-180	181. 182	183-185
Ph. Ch. [B]	1	2-6	7-10	11-14	15-19	20-23	24-27	28-30	31-34	35-37	38-41	42-44	45
Phys. Rev.	[2] 29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39-42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	55. 56
Pr. roy. Soc. [A] ..	113-116	117-121	122-125	126-129	130-133	134-138	139-142	143-147	148-152	153-157	158-163	164-168	169-173
R.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
R. A. L.	[6] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. [7] 1
Z. anorg. Ch.	159-167	168-176	177-184	185-194	195-202	203-209	210-215	216-220	221-225	226-229	230-234	235-239	240-242
Z. El. Ch.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Z. Kr.	65	66-68	69-71	72-75	76-80	81-83	84-86	87-89	90-92	93-95	96. 97	98. 99	100-102
Ze.	59	60	61	62									
Z. obsc. Chim. ...					1	2	3	4	5	6	7	8	9

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	Kp	= Siedepunkt
ac.	= alicyclisch	Kp ₇₅₀	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
äther.	= ätherisch	lin.	= linear
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	m- (als Stellungs- bezeichnung)	= meta-
akt.	= aktiv	m- (als Konzen- trationsangabe)	= molar
alkal.	= alkalisch	Min.	= Minute
alkoh.	= alkoholisch	Mitarb.	= Mitarbeiter
ang.	= angular	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Anm.	= Anmerkung	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ar.	= aromatisch	ms-	= meso-
asymm.	= asymmetrisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
At.-Gew.	= Atomgewicht	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
B.	= Bildung	o-	= ortho-
Bac.	= Bacillus	opt.-akt.	= optisch-aktiv
Bact.	= Bacterium	p-	= para-
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	Pa _H	= negativer Logarithmus der H-Ionen-Aktivität
ber.	= berechnet	prim.	= primär
bzw.	= beziehungsweise	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
ca.	= circa	racem.	= racemisch
D	= Dichte	RV	= Reduktionsvermögen
D ₄ ⁰	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	S.	= Seite
Darst.	= Darstellung	s.	= siehe
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Kon- stante	s. a.	= siehe auch
ΔF	= Freie Energie	s. o.	= siehe oben
ΔG	= Freie Enthalpie	s. u.	= siehe unten
E	= Erstarrungspunkt	sek.	= sekundär
Einw.	= Einwirkung	spezif.	= spezifisch
EMK	= Elektromotorische Kraft	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.-	= geminal-	symm.	= symmetrisch
Hptw.	= Hauptwerk	Syst. Nr.	= System-Nummer
inakt.	= inaktiv	Temp.	= Temperatur
k (k _a , k _b)	= elektrolytische Disso- ziationskonstanten, bei Ampholyten Dissozia- tionskonstanten nach der klassischen Theorie	tert.	= tertiär
K (K _S , K _B)	= elektrolytische Disso- ziationskonstanten von Ampholyten nach der Zwitterionentheorie	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
konz.	= konzentriert	V.	= Vorkommen
korr.	= korrigiert	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m ² , cm ² , mm ²	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m ³ , cm ³ , mm ³	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
μ	=	10 ⁻³ mm
m μ	=	10 ⁻⁶ mm
\AA	=	10 ⁻⁸ cm
l	=	Liter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
γ	=	μ g (10 ⁻⁶ g)
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
$^{\circ}$	=	Grad Celsius
$^{\circ}$ K	=	Grad Kelvin (Grad der absoluten Skala)
cal	=	Grammkalorie (kleine Kalorie)
kcal	=	Kilogrammkalorie (große Kalorie)
dyn	=	gcm/sec ²
megadyn	=	10 ⁶ dyn
bar	=	dyn/cm ² (jetzt 10 ⁶ dyn/cm ²)
Torr	=	1/760 Atm. (phys.)
Atm. (phys.)	\approx	760 mm Hg/cm ²
V	=	Volt
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
Joule	=	Joule
D	=	Debye (10 ⁻¹⁸ el. st. e. \times cm)

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke.

1. Es bedeutet H Hauptwerk, E I Ergänzungswerk I, E II Ergänzungswerk II. Die Bandzahlen sind in arabischen Ziffern wiedergegeben und durch Fettdruck kenntlich gemacht.

2. In den Seitenüberschriften sind in Fettdruck die Seiten des Hauptwerks angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des II. Ergänzungswerks befindlichen Ergänzungen gehören.

3. Berichtigungen zum Hauptwerk oder Ergänzungswerk I sind kursiv gedruckt.

ZWEITE ABTEILUNG
ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN
(Fortsetzung)

•

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_4H_6O_2$.

Cyclopropancarbonsäure, Trimethylencarbonsäure $C_4H_6O_2 =$

$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot CO_2H$ (H 4; E I 3). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Vinylcyclopropan mit 2%iger Permanganat-Lösung bei 0—5° (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 55, 2724). Aus Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) durch Destillation unter vermindertem Druck (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 413), durch Erhitzen mit Nitrobenzol oder Cymol oder besser durch allmähliches Erhitzen mit Naphthalin auf 200° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1133). — *Darst.* Man erwärmt γ -Chlor-butyronitril mit gepulvertem Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd auf 100° und vervollständigt die Verseifung des entstandenen Nitrils durch Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und weiteres Erwärmen (McCLOSKEY, COLEMAN, *Org. Synth.* 24 [1944], 36). — F: 18,1° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 704; *C.* 1922 I, 1229). Kp: 184—186° (J., Sc.); Kp₇₆₀: 181,8—182° (Br., St.); Kp₇₄₈: 178—180° (DE., Do., *B.* 56, 2201); Kp₆₈₃: 175—176,4° (ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 54; *C.* 1923 III, 997); Kp₇₃: 117—118°; Kp₂₄: 94—95° (McC., C.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 486,1 kcal/Mol (Br., St.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: Br., CASTILLE, *Bl. Soc. chim. Belg.* 34, 264, 272; *C.* 1926 I, 1962. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Wasser und Viskosität von Gemischen mit Wasser (Nachweis einer Verbindung mit 1 H₂O): Br., St., *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 716; *C.* 1922 I, 1229. — Gibt bei der Elektrolyse an Platinelektroden in zur Hälfte neutralisierter wäßriger Lösung geringe Mengen Cyclopropancarbonsäureallylester und andere Produkte (FICHTER, REEB, *Helv.* 6, 451, 452), in Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat enthaltender wäßriger Lösung Allylalkohol, Propylen und Acrolein (DEMJANOW, *Ж.* 61, 1862; *C.* 1930 I, 3297). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADVANI, SUDBOROUGH; BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 93; *C.* 1926 I, 80. — Hydrat $C_4H_6O_2 + H_2O$ s. o. — $NH_4C_4H_5O_2$. Voluminöser Niederschlag (aus Äther). F: 115° (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 414). Sehr leicht löslich in Wasser und in nahezu wasserfreiem Alkohol. — $KC_4H_5O_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (FICHTER, REEB, *Helv.* 6, 450). — $AgC_4H_5O_2$. Wird bei ca. 120° bläugelb, bei 170° tiefbraun (J., Sc.). Ist bei Gegenwart geringer Mengen Säure, Ammoniak oder Ammoniumsalz sehr leicht löslich in Wasser.

Allylester $C_7H_{10}O_2 = C_3H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Cyclopropancarbonsäure in zur Hälfte neutralisierter wäßriger Lösung an Platinelektroden unter Eiskühlung (FICHTER, REEB, *Helv.* 6, 452). Neben anderen Produkten aus dem Silbersalz der Cyclopropancarbonsäure und Allylchlorid im Rohr bei 100° (F., R., *Helv.* 6, 454). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 154—155°; Kp₁₃: 57°.

Phenylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_3H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1133). — Flüssigkeit von schwachem fruchtartigem Geruch. Erstarrt bei —15° nicht. Kp₁₃: 117—118°. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen auf 360° in Stickstoffatmosphäre Cyclopropancarbonsäure, Phenol und andere Produkte.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3 = C_3H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_5$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropancarbonsäure mit Acetanhydrid (FICHTER, REEB, *Helv.* 6, 457). — Öl. Erstarrt in Kohlendioxyd-Äther-Gemisch zu Nadeln. Kp₁₃: 114°. — Gibt bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure und thermischen Zersetzung des Cyclopropan-carbonpersäure enthaltenden Reaktionsgemisches etwa 1 Mol Kohlendioxyd pro Mol Persäure und etwas Cyclopropan-carbonsäureallylester.

Chlorid $C_4H_5OCl = C_3H_5 \cdot COCl$ (H 4). *B.* Aus Cyclopropan-carbonsäure und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1130; HALLER, BENOIST, *A. ch.* [9] 17, 28). — Liefert bei der Einw. von Chlor 1-Chlor-cyclopropan-carbonsäure-(1)-chlorid und geringere Mengen α,γ -Dichlor-butrylchlorid(?) (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 705, 713; *C.* 1922 I, 1229).

Amid $C_4H_7ON = C_3H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 4). *B.* Zur Bildung aus Cyclopropan-carbonsäure-chlorid und Ammoniak in Äther (H 4) vgl. DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 56, 2200. Durch Behandeln des Nitrils mit konz. Schwefelsäure (BRUYLANTS, CASTILLE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 13, 778; *C.* 1928 I, 1645). Neben anderen Produkten beim Behandeln von γ -Chlor-butyronitril mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 83, 491; *C.* 1925 I, 388). — F: 123–124° (BRUY., C.; BRE.), 124,5–126° (DE., DO.). Löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer löslich in Äther (BRE.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: BRUY., C.

Nitril, Cyancyclopropan, Cyclopropylcyanid $C_4H_5N = C_3H_5 \cdot CN$ (H 4). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von γ -Chlor-butyronitril mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 83, 491; *C.* 1925 I, 388). — Darstellung aus γ -Chlor-butyronitril durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd (vgl. H 4): NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* 49, 2068; BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 702; *C.* 1922 I, 1229; v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* 445, 210; vgl. McCLOSKEY, COLEMAN, *Org. Synth.* 24 [1944], 36; durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd und Aluminiumoxyd: CLOKE, *Am. Soc.* 51, 1180; durch Umsetzung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak: SCHLATTER, *Org. Synth.* 23 [1943], 20. — Kp_{80} : 69–70°; Kp_{95} : 75–76° (SCHL.); Kp_{95} : 133–134° (CL.); $Kp_{762,5}$: 134° bis 134,2° (BRUY., ST.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 580,6 kcal/Mol (BRUY., CHRISTIAEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* 84, 147; *C.* 1925 II, 538). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan und Natronlauge: BRUY., CASTILLE, *Bl. Soc. chim. Belg.* 84, 264; *C.* 1926 I, 1962. — Beim Behandeln mit Isopropylmagnesiumbromid erhält man Isopropyl-cyclopropylketon und eine Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$ (s. u.) (BRUYLANTS, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 II, 29, 36; *Bl. Soc. chim. Belg.* 86, 522, 530; *C.* 1927 II, 1019; 1928 I, 488).

Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt. — *B.* s. o. — Blättchen (aus Alkohol). F: 199–200° (BRUYLANTS, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 II, 36; *Bl. Soc. chim. Belg.* 86, 530; *C.* 1927 II, 1019; 1928 I, 488). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in siedendem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig eine Verbindung $C_{12}H_{14}ON_4$ (gelbe Nadeln aus Alkohol; F: 169–170°), aus der man beim Abdampfen mit konz. Salzsäure eine isomere Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$ (F: 123° bis 125°; $2C_{12}H_{15}N_3 + H_2PtCl_6$) erhält. — $C_{12}H_{15}N_3 + HCl$. F: 237°. — $2C_{12}H_{15}N_3 + H_2PtCl_6$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich von 190° an, ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser.

Cyclopropan-carbhydroxamsäure $C_4H_7O_2N = C_3H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus Cyclopropan-carbonsäure-äthylester und Hydroxylamin in Natriummethylat-Lösung bei gelinder Wärme (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 414). — Krystalle (aus Essigester). F: 124° (Zers.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und heißem Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Kupfersalz. Grasgrün.

Cyclopropan-carbhydroxamsäure-acetat $C_6H_9O_3N = C_3H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Cyclopropan-carbhydroxamsäure mit Acetanhydrid (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 416). — Nadeln (aus Äther). F: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in kaltem Äther, unlöslich in Ligroin. — $KC_6H_9O_3N$. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Verpufft beim Eintauchen in ein auf 155° vorgeheiztes Bad.

1-Chlor-cyclopropan-carbonsäure-(1), Chlortrimethylen-carbonsäure $C_4H_5O_2Cl =$

$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Chlorids mit Wasser (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 706; *C.* 1922 I, 1229). — Nach Buttersäure riechende Nadeln von brennendem Geschmack. F: 70–71°. Kp : 206°. — Natriumsalz. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol).

Methylester $C_5H_7O_2Cl = C_3H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit von äther. Geruch. Kp_{761} : 152° bis 153° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 707; *C.* 1922 I, 1229). D_4^{20} : 1,179. Unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_6H_9O_2Cl = C_3H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von äther. Geruch. Kp_{15} : 65–66°; $Kp_{762,5}$: 162–163° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 707; *C.* 1922 I, 1229). D_4^{20} : 1,126. n_D^{20} : 1,4417.

Chlorid $C_4H_4OCl_2 = C_3H_4Cl \cdot COCl$. *B.* Neben geringen Mengen α,γ -Dichlor-butrylchlorid(?) bei der Chlorierung von Cyclopropan-carbonsäurechlorid (BRUYLANTS, STASSENS,

Bl. Acad. Belgique [5] 7, 705; *C.* 1922 I, 1229). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 141° bis 143°. D_4^{20} : 1,336. n_D^{20} : 1,4759.

Amid $C_4H_8ONCl = C_3H_7Cl \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 131—132° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 708; *C.* 1922 I, 1229). —

2-Brom-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_4H_5O_2Br = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ BrHC \end{array} CH \cdot CO_2H$. B. Durch Bromierung von Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1) in Chloroform im ultravioletten Licht und anschließende Destillation unter 20 mm Druck (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* 49, 2070). — Dickes Öl. Erstarrt nicht bei -14° . Kp₂₀: 140°.

2. Carbonsäuren $C_5H_8O_2$.

1. **Cyclobutancarbonensäure, Tetramethylen-carbonsäure** $C_6H_8O_2 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} CH \cdot CO_2H$ (H 5; E I 3). B. Bei der Oxydation von Formylcyclobutan mit Silberoxyd (DEMJEANOW, DOJARENKO, *B.* 55, 2736). Darst. durch thermische Zersetzung von Cyclobutan-dicarbonensäure-(1.1): HEISIG, STODOLA, *Org. Synth.* 23 [1943], 18; vgl. a. SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 146. — Kp₇₆₀: 190—192° (korr.) (SUG., W.); Kp₇₄₀: 191,5—193,5° (H., Sr.). — Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes erhält man außer Cyclobutanol und Cyclobutancarbonensäure-cyclobutylester auch etwas Cyclobutanon und harzige Produkte (DE., *Ж.* 61, 1864; *C.* 1930 I, 3297). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 49; *C.* 1928 III, 997; BHIDE, SUD., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 93; *C.* 1926 I, 80. — $AgC_5H_7O_2$. Krystalle (aus Wasser) (DE., Do.).

Methylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 3). Kp₁₃: 40° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1132). — Riecht stark esterartig; die Dämpfe reizen zum Husten.

Äthylester $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 5; E I 3). Kp₇₅₆: 152—154° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 146). D_4^{20} : 0,956; D_4^{25} : 0,941; D_4^{30} : 0,927; D_4^{35} : 0,911. Oberflächenspannung bei 19,5°: 29,96, bei 47,5°: 26,58, bei 70°: 24,10, bei 90,5°: 21,68 dyn/cm. Parachor: S., W.

Cyclobutylester $C_8H_{14}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$ (H 5; E I 4). Zur Bildung durch Elektrolyse von Cyclobutancarbonensäure vgl. a. DEMJEANOW, *Ж.* 61, 1865; *C.* 1930 I, 3297.

Phenylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1132). — Flüssigkeit von schwachem fruchtartigem Geruch. Erstarrt nicht bei -15° . Kp₁₃: 127°. D^{18} : 1,0747. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen auf 300° in Stickstoffatmosphäre Cyclobutancarbonensäure, Phenol und Salicylcyclobutan.

Chlorid $C_5H_7OCl = C_4H_7 \cdot COCl$ (H 5). B. Aus Cyclobutancarbonensäure und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1130).

1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_5H_8O_2Br = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} CBr \cdot CO_2H$ (H 5). Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1), eine Verbindung $(C_{10}H_{12}O_4)_x$ [s. bei Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1), Syst. Nr. 1053] und amorphe Produkte, die sich beim Erhitzen unter Bildung von Cyclobutanon, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzen (DEMJEANOW, DOJARENKO, *B.* 55, 2737; vgl. PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61 [1892], 44).

2. **Cyclopropylessigsäure** $C_5H_8O_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 6; E I 4). B. Durch Verseifung des Nitrils (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* 59, 1085). — Riecht wie Buttersäure. Sehr leicht löslich in Wasser.

Cyclopropylacetonitril $C_5H_7N = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Durch Kochen von Cyclopropylmethylbromid mit Kaliumcyanid in wäBr. Alkohol (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* 59, 1085). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 142—144°.

3. **1-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)** $C_5H_8O_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array} C(CH_3) \cdot CO_2H$. B.

Beim Erhitzen des Methylesters mit überschüssiger wäBrig-methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf ca. 100° (KOH, MENDELEWITSCH, *M.* 42, 241). — Krystalle (aus Wasser oder durch Sublimation). Rhombisch (HLAWATSCH). F: 28—31°. Kp₇₆₅: 183—185°. — $AgC_5H_7O_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Rhombisch(?) (HL.). — $Ca(C_5H_7O_2)_2$. Nadeln. Rhombisch (HL.).

Methylester $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_3H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Methyl-bis-brom-methyl-essigsäure-methylester mit Zinkstaub und Methanol (KOH, MENDELEWITSCH, *M.* 42, 240). — Flüssigkeit von intensivem Ester- und Camphergeruch. Kp: 121—123°.

4. 2 - Methyl - cyclopropan - carbonsäure - (1) $C_4H_8O_2 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ (H 6;

E I 4). B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-furyl-(2)-cyclopropan mit wäbr. Permanganat-Lösung (KISHNER, *Bl.* [4] 45, 769; *Ж.* 61, 785). — $K_{p_{768}}$: 197—198°; $K_{p_{743}}$: 194°; $K_{p_{118}}$: 98—99°. D_4^{15} : 1,0480. n_D^{25} : 1,4441.

Chlorid $C_4H_7OCl = CH_3 \cdot C_3H_4 \cdot COCl$ (E I 4). B. Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf das Calciumsalz der 2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (KISHNER, *Bl.* [4] 45, 770; *Ж.* 61, 787).

Amid $C_4H_9ON = CH_3 \cdot C_3H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 99,5° bis 100° (KISHNER, *Bl.* [4] 45, 770; *Ж.* 61, 787). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in Petroläther.

3. Carbonsäuren $C_6H_{10}O_2$.

Cyclopentancarbonsäure $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} CH \cdot CO_2H$ (H 6; E I 4). B. Neben

geringen Mengen des nicht näher beschriebenen Methylesters bei der Hydrierung von Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) in Gegenwart von kolloidem Platin in Methanol (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1131). Aus Cyclopentylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther (TALBOT, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2041). — $K_{p_{208}}$: 208—210° (ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 50; *C.* 1923 III, 997). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,16 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt) (SPIERS, THORPE, *Soc.* 127, 544). — Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: Adv., Su.; BIDE, Su., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 93; *C.* 1926 I, 80.

Phenylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1132). — Flüssigkeit von schwachem fruchtartigem Geruch. Erstarrt nicht bei -15°. $K_{p_{13}}$: 137°. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen im Rohr auf 340° in Stickstoffatmosphäre Cyclopentyl-[2-oxy-phenyl]-keton, Cyclopentancarbonsäure, Phenol und andere Produkte.

Chlorid $C_6H_9OCl = C_6H_9 \cdot COCl$ (H 6). B. Aus Cyclopentancarbonsäure und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1130).

4. Carbonsäuren $C_7H_{12}O_2$.

1. Cyclohexancarbonsäure, Hexahydrobenzoesäure $C_7H_{12}O_2 =$

$H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH \cdot CO_2H$ (H 7; E I 5). B. Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von Benzaldehyd oder Benzoesäureäthylester mit Natrium in absol. Alkohol (DE POMMEREAU, *C. r.* 174, 687; *Bl.* [4] 31, 693, 694). Durch Hydrierung von Benzoesäure in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol oder besser in Butylalkohol oder Isoamylalkohol (WASER, *Helv.* 8, 118) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck; Ausbeute 83% (SKITA, *A.* 431, 19). Lithium-, Natrium-, Calcium- und Barium-hexahydrobenzoat entstehen neben anderen Produkten bei der Hydrierung der entsprechenden Benzoate in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd (vgl. H 7) bei 270—290° und 80—90 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* 58, 122, 1342; *B.* 59, 306, 2029). Zur Bildung durch Destillation von Cyclohexan-dicarbonsäure-(1,1) vgl. WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2543. Bei der Reduktion von o-Sulfo-benzoesäure-imid (Saccharin) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (GIANFORMAGGIO, *G.* 50 I, 338).

$K_{p_{226}}$: 226—228° (ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 54; *C.* 1923 III, 997); $K_{p_{105}}$: 105—106° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). D_4^{25} : 1,0251; n_D^{25} : 1,4520 (H., ADAMS). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,32 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (SPIERS, THORPE, *Soc.* 127, 544). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 180, 1596. — Liefert bei der Elektrolyse in Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat enthaltender wäbriger Lösung an Platinelektroden Cyclohexanol und Cyclohexanon (DEMJANOW, *Ж.* 61, 1867; *C.* 1930 I, 3297). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 54; *C.* 1923 III, 997; BIDE, SUD., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 93; *C.* 1926 I, 80.

Magnesiumsalz. F: 192° (Maquennescher Block) (IWANOW, *Bl.* [4] 43, 447). — Thallium(I)-salz. Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (korr.); die Schmelze ist bis 238° (korr.) enantiotrop kristallinisch-flüssig (WALTER, *B.* 59, 969). — Wismutsalz $Bi(C_7H_{11}O_2)_3$. Fast farblos, amorph. Löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln und in fetten Ölen (PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] 8, 207; *C.* 1928 II, 1879). Wird durch hydroxylhaltige Lösungsmittel oder durch Schütteln der Benzol-Lösung mit Wasser in basisches Salz übergeführt. Physiologische Wirkung: P.

Hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 8; E I 5). *B.* Neben Hexahydrobenzoesäure bei der Hydrierung von Benzoesäure bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol unter geringem Überdruck (WASER, *Helv.* 8, 118). — Darstellung durch Hydrierung von Benzoesäureäthylester in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 924; E I 5); FRANKE, SIGMUND, *M.* 46, 64; in Gegenwart von Platinosyd in Alkohol unter Druck: GRAY, MARVEL, *Am. Soc.* 47, 2799. Darstellung durch Kochen von Hexahydrobenzoesäure mit alkoh. Schwefelsäure: DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* 62, 2665. — $K_{P_{13}}$: 81—81,5°; $K_{P_{16}}$: 85—86°; $K_{P_{18}}$: 89—90° (D., V.-D., *B.* 62, 2665; Ж. 61, 1677; *C.* 1930 I, 3182). — Liefert bei der Behandlung mit Natrium in äther. Lösung Dodekahydrobenzoin und geringere Mengen Dodekahydrobenzil (D., V.-D.); bei der Einw. von Natrium in Äther erhielt BLICKE (*Am. Soc.* 47, 237) Äthylalkohol und hochsiedende ölige Produkte. — Riecht in Verdünnung äußerst unangenehm (F., S.; vgl. B.).

Hexahydrobenzoesäure-phenylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzoylchlorid durch Erhitzen mit Phenol (SKRAUP, BEIRUSS, *B.* 60, 1072) oder durch Umsetzung mit Natriumphenolat in siedendem Äther (BLICKE, *Am. Soc.* 47, 237). — Angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit. $K_{P_{21}}$: 163—164° (S., B.); $K_{P_{15}}$: 160—163° (BL.). — Liefert beim Erhitzen für sich auf 350—370° oder mit Zinkchlorid auf 140—160° Hexahydrobenzoesäure, Phenol, [2-Oxy-benzoyl]-cyclohexan und andere Produkte (S., B.). Bei der Einw. von Natrium in Äther unter Luftabschluß entstehen Phenol und ölige Produkte (BL.).

Hexahydrobenzoat des d-Campheryl-(3)-carbinols $C_{18}H_{28}O_3 =$
 $C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_{11} \end{array}$. *B.* Aus d-Campheryl-(3)-carbinol und Hexahydrobenzoylchlorid in Pyridin, zuletzt auf dem Wasserbad (RUPE, SCHAEFER, *Helv.* 8, 861). — Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 95°. D_4^{20} : 1,0507. $[\alpha]_D^{20}$: +49,49° (unverd.), +32,2° (Benzol; $p=10$). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., SCH. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

d(+)-Hexahydrobenzoyl-milchsäure-äthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der folgenden Verbindung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1552, 1556). — D^{19} : 1,025. $[\alpha]_D^{19}$: +19,0° (unverd.). Rotationsdispersion: F., RH.

Hexahydrobenzoyl-di-milchsäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus di-Milchsäureäthylester und Hexahydrobenzoylchlorid in Pyridin (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1552). — $K_{P_{13}}$: 132—135°.

Hexahydrobenzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) $C_{14}H_{27}O_2N = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Bei der Einw. von Hexahydrobenzoylchlorid auf 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) in Benzol (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 196; *C.* 1921 III, 828). Hygroskopische Krystalle (aus Aceton). F : 163° (M., P.). Löslich in Wasser und Alkohol (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 192; *C.* 1921 III, 796). Physiologische Wirkung: C., R., *An. Soc. españ.* 18, 203. — Chloraurat. F : 87° bis 88° (C., R.).

Hexahydrobenzoylchlorid $C_7H_{11}OCl = C_6H_{11} \cdot COCl$ (H 9; E I 5). $K_{P_{11}}$: 67° (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 193; *C.* 1921 III, 828).

Hexahydrobenzoesäure-äthylamid $C_9H_{17}ON = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F : 95° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 453, 128). Leicht löslich in Benzol. schwerer in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol 1-Chlor-hexahydrobenzoesäure-äthylimidchlorid.

Hexahydrobenzaminooessigsäure-äthylester, Hexahydrohippursäure-äthylester $C_{11}H_{19}O_3N = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 5). *B.* Durch Hydrierung von Hippursäureäthylester in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig (LANGENBECK, HUTSCHENREUTER, *H.* 182, 316).

l(−)-Hexahydrobenzoyl-alanin-äthylester $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus l(−)-Alanin-äthylester und Hexahydrobenzoylchlorid in Äther + Pyridin unter Kühlung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1554). — F : 75°. $[\alpha]_D^{19}$: −2,8°, −11,1° und −19,0° (Tetrachloräthan; $p=4,9, 20,7$ und $37,4$); $[\alpha]_D^{19}$: −44,1°, −41,5° und −37,9° (Alkohol; $p=6,6, 24,2$ und $54,4$). Rotationsdispersion in Tetrachloräthan und Alkohol: F., RH.

Hexahydrobenzoyl-di-alanin-äthylester $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1554). — Krystalle (aus Ligroin). F : 77—78°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

1-Chlor-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1-Chlor-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Cl =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Äthylamids mit konz. Salzsäure auf 120°

(v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 128). — Dickes Öl. K_{p13} : 138—140°. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_{10}OCl_2 = C_6H_{10}Cl \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 129). — K_{p13} : 83—85°.

Amid $C_7H_{12}ONCl = C_6H_{10}Cl \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 110° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 129).

Äthylamid $C_9H_{16}ONCl = C_6H_{10}Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen des Äthylimidchlorids mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 128). — F: 53°. K_{p13} : 131—132°.

Äthylimidchlorid $C_9H_{16}NCl_2 = C_6H_{10}Cl \cdot CCl \cdot N \cdot C_2H_5$. B. Durch Erwärmen von Hexahydrobenzoesäure-äthylamid mit ca. 2 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 128). — Nicht rein erhalten. K_{p13} : ca. 102°.

1(?) - Brom - hexahydrobenzoesäure - äthylester¹⁾ $C_9H_{16}O_2Br =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CBr} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?) (vgl. H 9). B. Bei 3-tägiger Einw. von Alkohol auf 1(?) - Brom - hexahydrobenzoylchlorid (MONTAGNE, PUYAL, An. Soc. espñ. 19, 196; C. 1921 III, 828). — K_{p12} : 109—112°.

1(?) - Brom - hexahydrobenzoylchlorid¹⁾ $C_7H_{10}OClBr = C_6H_{10}Br \cdot COCl$. B. Aus Hexahydrobenzoylchlorid und Brom auf dem Wasserbad (MONTAGNE, PUYAL, An. Soc. espñ. 19, 194; C. 1921 III, 828). — K_{p12} : 115—118°.

1(?) - Brom - hexahydrobenzoylbromid¹⁾ $C_7H_{10}OBr_2 = C_6H_{10}Br \cdot COBr$. B. Beim Behandeln von Hexahydrobenzoesäure mit Brom und rotem Phosphor zunächst in Kältemischung, dann bei 100° (MONTAGNE, PUYAL, An. Soc. espñ. 19, 194; C. 1921 III, 828). — K_{p13} : 113—115°.

1(?) - Brom - hexahydrobenzamid¹⁾ $C_7H_{12}ONBr = C_6H_{10}Br \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid oder Bromid und wäbr. Ammoniak (MONTAGNE, PUYAL, An. Soc. espñ. 19, 195; C. 1921 III, 828). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 136°. Löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und heißem Wasser.

[1(?) - Brom - hexahydrobenzoyl] - harnstoff¹⁾ $C_8H_{13}O_2N_2Br = C_6H_{10}Br \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid oder Bromid und Harnstoff auf dem Wasserbad (MONTAGNE, PUYAL, An. Soc. espñ. 19, 195; C. 1921 III, 828). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160°. Sehr schwer löslich in Äther, heißem Aceton und heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

2(?) - Brom - cyclohexan-carbonsäure-(1), 2(?) - Brom - hexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Br = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot CO_2H$ (?) (vgl. H 9). MONTAGNE, PUYAL (An. Soc. espñ. 19 [1921], 194) haben die nachstehend beschriebene Säure für 1-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) gehalten, die indessen in Übereinstimmung mit der Angabe des Hptw. bei 61° (v. BRAUN, B. 67 [1934], 221) bzw. 58—59° (NEWMAN, Am. Soc. 57 [1935], 733) schmilzt. Auf Grund des Schmelzpunkts liegt es nahe, die Säure von MONTAGNE, PUYAL für 2-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) zu halten. — B. Aus 1(?) - Brom - hexahydrobenzoylchlorid (s. o.) durch mehrtägiges Stehenlassen mit Wasser (M., P., An. Soc. espñ. 19, 194; C. 1921 III, 828). Durch Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) mit 20%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° (M., P., An. Soc. espñ. 19, 198). — F: 103—104° (aus dem Chlorid), 113° (aus Cyclohexanolcarbonsäure).

1.2-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1.2-Dibrom-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{10}O_2Br_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CBr} \cdot CO_2H$ (H 10). B. Durch Einw. von 2 Atomen Brom auf Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) in Chloroform (BETTS, MUSPRATT, PLANT, Soc. 1927, 1312). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 144°.

2. Cyclopentylessigsäure $C_7H_{12}O_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \text{CH} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α - Brom - cyclopentylessigsäure, Cyclopentylbromessigsäure $C_7H_{11}O_2Br = C_5H_9 \cdot \text{CHBr} \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifen des Äthylesters (v. BRAUN, MÜNCH, B. 59, 1945). — Tafeln (aus Äther). F: 50—51°.

Äthylester $C_9H_{16}O_2Br = C_5H_9 \cdot \text{CHBr} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Bromieren von Cyclopentylessigsäure mit Brom und Phosphor auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit absol. Alkohol (v. BRAUN, MÜNCH, B. 59, 1945). — Öl. K_p : 108—111°. — Spaltet beim Destillieren geringe Mengen Bromwasserstoff ab.

¹⁾ Die Stellung des Broms in dieser Verbindung ist nicht ganz sicher, da die vermeintliche 1-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) von MONTAGNE, PUYAL nach dem angegebenen Schmelzpunkt 103° bzw. 113° eher 2-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (s. o.) gewesen ist (BEILSTEIN-Redaktion).

3. **1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$

(E I 6). Diese Konstitution kommt nach NENITZESCU, IONESCU (A. 491 [1931], 199) auch der von MARKOWNIKOW (A. 807, 367) als 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) formulierten, H 11 als 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) von Aschan bezeichneten Verbindung und ihren H 11 aufgeführten Derivaten zu. — B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan mit alkal. Hypobromit-Lösung (NAMETKIN, DELEKTORSKAJA, B. 57, 586; Ж. 55, 519). — K_{p17} : 117,5—118°; D_4^{20} : 1,0270; n_D^{20} : 1,4531 (NA., D.).

Methylester $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 6). Vgl. die Vorbemerkung bei der freien Säure.

Phenylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_9 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, B. 62, 1134). — K_{p14} : 137°. Erstarrt nicht bis —15°. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen unter Stickstoff im Rohr auf 390° 1-Methyl-cyclopenten-(1), Phenol und andere Produkte.

Chlorid $C_7H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_5H_9 \cdot COCl$ (E I 6). Vgl. a. die Vorbemerkung bei der freien Säure. — B. Aus 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, B. 62, 1130, 1134).

Amid $C_7H_{13}ON = CH_3 \cdot C_5H_9 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 6). Vgl. a. die Vorbemerkung bei der freien Säure. — F: 123,5—124° (NAMETKIN, DELEKTORSKAJA, B. 57, 587; Ж. 55, 520).

4. **2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$

2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) von Aschan (H 11, Nr. 3b) ist nach NENITZESCU, IONESCU (A. 491 [1931], 199) als 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (s. o.) aufzufassen.

Amid $C_7H_{13}ON = CH_3 \cdot C_5H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. Das Amid der wirklichen 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (H 11, Nr. 3a) schmilzt bei 147—148° (NENITZESCU, IONESCU, A. 491 [1931], 199).

5. **Carbonsäuren** $C_8H_{14}O_2$.

1. **Cycloheptancarbonsäure** $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$ (H 12; E I 7

Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 117; C. 1926 I, 80.

2. **Cyclohexylessigsäure, Hexahydrophenylessigsäure** $C_8H_{14}O_2 =$

$H_2C \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 14; E I 7). B. u. Darst. Durch Hydrierung von Phenylessigsäure in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig bei 25—30° und 2—3 Atm. Druck (ADAMS, MARSHALL, Am. Soc. 50, 1972). Neben anderen Verbindungen bei der Hydrierung von trockenem phenylessigsaurem oder mandelsaurem Natrium in Gegenwart von Nickeloxyd bei ca. 180° und 80 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, RASUWAJEW, B. 59, 310, 2029; Ж. 58, 128, 1342). Neben geringeren Mengen Cyclohexanol-(3)-essigsäure-(1)-lacton bei der Hydrierung von 3-Oxyphenylessigsäure bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (ROBINSON, ZAKI, Soc. 1927, 2413). Man erhitzt Cyclohexylmalonamidsäure mit 90%iger Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung, kühlt mit Eis, versetzt mit Natriumnitrit und erhitzt abermals auf dem Wasserbad (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 100; C. 1926 I, 81). — F: 31° (VENUS-DANILOWA, B. 61, 1957; Ж. 61, 56), 30—31° (ROBINSON, ZAKI), 29—30° (HIERS, ADAMS, Am. Soc. 48, 2391). K_{p88} : 228—230° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH); K_{p4} : 116—117° (H., A.); K_{p2} : 110—112° (ADAMS, MARSHALL). D_4^{20} : 1,007; n_D^{20} : 1,4558 (A., M.); D_4^{25} : 1,0020; n_D^{25} : 1,4537 (H., A.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BH., S., J. indian Inst. Sci. [A] 8, 118; C. 1926 I, 80.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 7). K_{p20} : 105° (SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 157).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 14; E I 7). B. Neben anderen Produkten durch Umsetzung von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Äthoxyessigsäureäthylester in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (VENUS-DANILOWA, B. 61, 1956; Ж. 61, 56). — K_{p14} : 100—101° (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 60).

Äthylamid $C_{10}H_{19}ON = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. F: 72° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 463, 140). K_{p13} : 163°. — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht Cyclohexyldichloressigsäure-äthylimidchlorid.

α,α -Dichlor-cyclohexylessigsäure, Cyclohexyldichloressigsäure $C_6H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_{11} \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen des Äthylamids mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 458, 141). — Krystalle (aus Petroläther).

Äthylamid $C_{10}H_{17}ONCl_2 = C_6H_{11} \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Äthylimidchlorid durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 458, 141). — Krystalle (aus Petroläther). F: $93-94^\circ$.

Äthylimidchlorid $C_{10}H_{16}NCl_2 = C_6H_{11} \cdot CCl_2 \cdot CCl : N \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von 3,2 Mol Phosphorpentachlorid auf Cyclohexylessigsäureäthylamid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 458, 141). — Kp_{16} : $140-145^\circ$.

α -Brom-cyclohexylessigsäure-äthylester, Cyclohexylbromessigsäure-äthylester $C_{10}H_{17}O_2Br = C_6H_{11} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Behandeln von Cyclohexylessigsäure mit Brom und Phosphor und Eingießen des Reaktionsproduktes in eiskalten Alkohol (v. BRAUN, B. 56, 2183). — Kp_{15} : $133-135^\circ$.

1.2-Dibrom-cyclohexylessigsäure $C_8H_{12}O_2Br_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CHBr \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 15). F: 121° (INGOLD, OLIVER, THORPE, Soc. 125, 2136).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_7Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Brom auf Δ^1 -Cyclohexenylessigsäureäthylester in Chloroform unter Eiskühlung (BAKER, Soc. 127, 988). — Nicht unzersetzt destillierbar. — Bei der Umsetzung mit Natriummalonester entstand 2-Brom-cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester.

[1-Brom-cyclohexyl]-bromessigsäure $C_8H_{13}O_2Br_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix} CBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 15). F: 141° (INGOLD, OLIVER, THORPE, Soc. 125, 2136).

3. 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure - (1) $C_8H_{14}O_2 =$

$H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 15; E I 8). B. In mäßiger Ausbeute durch Oxydation von 4-[1-Methyl-cyclohexyl]-phenol mit alkal. Permanganat-Lösung unterhalb 5° (SKRAUP, BINDER, B. 62, 1133). Aus dem beim Behandeln von 1-[α -Oxy-isopropyl]-cyclohexan (E I 6, 372) mit Säuren entstehenden Gemisch von 1-Methyl-1-acetyl-cyclohexan und 1,1-Dimethyl-cycloheptanon-(2) durch Oxydation mit heißer Salpetersäure (D: 1,4) (MEERWEIN, A. 896 [1913], 235) oder siedender Natriumhypobromit-Lösung (M., SCHÄFER, J. pr. [2] 104, 299, 306). — Kp_{13} : $127-130^\circ$ (SK., B.).

Phenylester $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Chlorid und überschüssigem Phenol bei $100-140^\circ$ (SKRAUP, BINDER, B. 62, 1134). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -15° . Kp_{13} : $149-150^\circ$. — Wird bei 72-stdg. Erhitzen auf 360° kaum verändert; bei 390° entstehen geringe Mengen 1-Methyl-cyclohexen-(1) und Phenol.

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot COCl$ (E I 8). B. Aus der Säure beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid (MEERWEIN, SCHÄFER, J. pr. [2] 104, 306) oder Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, B. 62, 1130). — Kp_{23} : $86,5^\circ$ (M., SCH.).

4. 2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure - (1), Hexahydro-o-toluylsäure $C_8H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH(CH_3) \\ CH_3 - CH_3 \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$.

a) **Flüssige Hexahydro-o-toluylsäure, 2c-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1c), cis-Hexahydro-o-toluylsäure** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ (H 15; E I 8). B. Durch Erhitzen von dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (E II 6, 17) mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (SKITA, A. 481, 18; v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 220, 234) oder von dl-cis- oder dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° bis 130° (v. AU., D.; vgl. ZELINSKY, B. 41 [1909], 2680) oder mit Phosphorpentachlorid (v. AU., D.) und Umsetzung der entstandenen Halogenide (vgl. E II 5, 17, 18) mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther. Bei der Hydrierung von o-Toluylsäure bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Überdruck (SK., A. 481, 20). — Kp : $238,5-240^\circ$ (SK.); Kp_{20} : 140° (v. AU., D.). D_4^{20} : 1,0158; D_4^{25} : 1,0094; D_4^{30} : 1,0060; D_4^{35} : 0,9634 (v. AU., D., J. pr. [2] 124, 236). Viscosität bei 25° : 0,0328 g/cmsec (v. AU., D., J. pr. [2] 124, 220). — n_D^{20} : 1,4553; n_D^{25} : 1,4577; n_D^{30} : 1,4634; n_D^{35} : 1,4682; Brechungsindices bei $18,1^\circ$, $22,8^\circ$ und $77,7^\circ$: v. AU., D., J. pr. [2] 124, 236. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende cis-Hexahydro-o-toluylsäure erfolgt nach SKITA (A. 481, 23) vollständige, nach v. AUWERS, DERSCH (J. pr. [2] 124, 232) teilweise Umlagerung in trans-Hexahydro-o-toluylsäure.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (SKITA, A. 481, 7, 19). — Kp : $191-192^\circ$. D_4^{20} : 0,970. n_D^{20} : 1,4476.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SKITA, A. 431, 20). Aus dem Chlorid und absol. Alkohol (v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 220, 234, 236). — $K_{p_{25}}$: 100° (v. AU., D.). D_4^{18} : 0,9394; D_4^{14} : 0,9376 (v. AU., D.). Viskosität bei 25° : 0,0191 g/cmsec (v. AU., D.). $n_D^{17,6}$: 1,4393; $n_D^{17,6,56}$: 1,4417; $n_D^{17,6}$: 1,4471; $n_D^{17,6}$: 1,4515; Brechungsindices bei $21,1^\circ$: v. AU., D. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol cis-2-Methyl-cyclohexylcarbinol (Sk.).

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 220, 234, 236). — $K_{p_{16}}$: 80° ; $K_{p_{25}}$: $93-95^\circ$. D_4^{18} : 1,0523; D_4^{14} : 1,0485. Viskosität bei 25° : 0,0189 g/cmsec. n_D^{18} : 1,4634; $n_D^{18,56}$: 1,4662; n_D^{18} : 1,4724; n_D^{18} : 1,4779; Brechungsindices bei $16,3^\circ$, $16,8^\circ$ und $20,3^\circ$: v. AU., D.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 15). *F.*: $152-153^\circ$ (SKITA, A. 431, 19; vgl. v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 233).

b) **Feste Hexahydro-o-toluylsäure, 2t-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1e), trans-Hexahydro-o-toluylsäure** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ (H 15). *B.* Aus dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (E II 6, 18) durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad und Umsetzung des entstandenen Jodids (vgl. E II 5, 18) mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (SKITA, A. 431, 23), neben cis-Hexahydro-o-toluylsäure (v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 232). Durch Einw. von Luft auf feuchten trans-2-Methyl-hexahydrobenzaldehyd (DIELS, ALDER, A. 470, 90). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende cis-Hexahydro-o-toluylsäure (Sk., A. 431, 23; vgl. dagegen v. AU., DE.). Durch Hydrierung von Δ^4 -Tetrahydro-o-toluylsäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Sodalösung (DIELS, A., A. 470, 91). — D_4^{18} : 0,9564 (v. AU., DE., J. pr. [2] 124, 236). Viskosität bei $90,1^\circ$: 0,0313 g/cmsec (v. AU., DE., J. pr. [2] 124, 220). n_D^{18} : 1,4350; $n_D^{18,56}$: 1,4373; n_D^{18} : 1,4429; n_D^{18} : 1,4469 (v. AU., DE.).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 16). *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (SKITA, A. 431, 7, 23). — K_p : $190,3-190,6^\circ$ (Sk., Priv.-Mitt.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 16). *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol oder aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 220, 233, 236). — $K_{p_{25}}$: 100° . D_4^{18} : 0,9430; D_4^{14} : 0,9393. Viskosität bei 25° : 0,0189—0,0195 g/cmsec. n_D^{18} : 1,4385; $n_D^{17,6,56}$: 1,4410; n_D^{18} : 1,4465; n_D^{18} : 1,4510; Brechungsindices bei $13,6^\circ$: v. AU., D.

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot COCl$ (H 16). *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 220, 233, 236). — $K_{p_{25}}$: $95-96^\circ$; $K_{p_{16}}$: 80° . Viskosität bei 25° : 0,019 g/cmsec. Zwei Präparate zeigten D_4^{18} : 1,0489; n_D^{18} : 1,4635; $n_D^{18,56}$: 1,4664; n_D^{18} : 1,4726; n_D^{18} : 1,4781 und D_4^{18} : 1,0474; n_D^{18} : 1,4629; $n_D^{18,56}$: 1,4664; n_D^{18} : 1,4720; n_D^{18} : 1,4775.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 16). Vgl. dazu SKITA, A. 431, 23; v. AUWERS, DERSCH, J. pr. [2] 124, 233.

5. **3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-m-toluylsäure** $C_8H_{14}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot CO_2H$.

Inaktive Hexahydro-m-toluylsäure (H 17; E I 9). *B.* Durch Hydrierung von m-Toluylsäure in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Überdruck (SKITA, A. 431, 28). Bei der Umsetzung von 3-Jod-1-methyl-cyclohexan (E II 5, 18) mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (Sk.). — $K_{p_{11}}$: $128-130^\circ$ (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 104; C. 1926 I, 80); $K_{p_{20}}$: 138° (Sk.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° : BH., SU., J. indian Inst. Sci. [A] 8, 124.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 18). *F.*: 158° (SKITA, A. 431, 28).

6. **4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-p-toluylsäure** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot CO_2H$.

a) **Feste Hexahydro-p-toluylsäure, 4t-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1e), trans-Hexahydro-p-toluylsäure** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ (H 19; E I 10). Zur Konfiguration vgl. SKITA, A. 431, 12. — *B.* Neben cis-Hexahydro-p-toluylsäure bei der Hydrierung von p-Toluylsäure in Gegenwart von kolloidem Platin bei 70° und 3 Atm. Überdruck in Eisessig (Sk., A. 431, 25). Durch Behandeln von cis-Hexahydro-p-toluylsäure mit Chlorwasserstoff in der Wärme (Sk.). — *F.*: 110° (korr.); $K_{p_{15}}$: $134-136^\circ$ (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 104; C. 1926 I, 80). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., J. indian Inst. Sci. [A] 8, 124.

Methylester $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 19). Kp: 197—197,5°; D_4^{20} : 0,9600; n_D^{20} : 1,4451 (SKITA, A. 431, 12, 26).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 19). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol dasselbe 4-Methyl-cyclohexylcarbinol wie cis-Hexahydro-p-toluylsäureäthylester (SKITA, A. 431, 27; vgl. COOK, MACBETH, Soc. 1939, 1246).

Amid $C_9H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 19). Vgl. dazu SKITA, A. 431, 26.

b) **Flüssige Hexahydro-p-toluylsäure, 4^c-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1^c), cis-Hexahydro-p-toluylsäure** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ (H 19; E I 10). Zur Konfiguration vgl. SKITA, A. 431, 12. — B. s. S. 11 bei trans-Hexahydro-p-toluylsäure. Entsteht ferner beim Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei 90° (SK., A. 431, 25). — Geht beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in der Wärme in trans-Hexahydro-p-toluylsäure über. Der Äthylester gibt beim Kochen mit Natrium und Alkohol dasselbe 4-Methyl-cyclohexylcarbinol wie trans-Hexahydro-p-toluylsäureäthylester (SK.; vgl. COOK, MACBETH, Soc. 1939, 1246).

Methylester $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp: 198—198,5°; D_4^{20} : 0,9654; n_D^{20} : 1,4459 (SKITA, A. 431, 12, 25).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Verhalten bei der Reduktion s. o. bei trans-Hexahydro-p-toluylsäure-äthylester.

Amid $C_9H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 19). B. Bei der Hydrierung von p-Toluylsäureamid in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 50° (SKITA, A. 431, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°.

7. 1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_8H_{14}O_2 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup \\ H_2C \cdot CH_3 \end{matrix} \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch Behandeln von 1-Chlor-1.3-dimethyl-cyclopentan mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (ZELINSKY, RJACHINA, B. 57, 1931). — Kp₇₄₆: 226° bis 227°. D_4^{20} : 0,9899. n_D^{20} : 1,4479. — Kupfersalz. Grün. Leicht löslich in Benzin und Äther mit grünblauer Farbe.

Amid $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_5H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95° (ZELINSKY, RJACHINA, B. 57, 1931).

8. **Oktonaphthensäure**, Heptanaphthencarbonsäure $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13} \cdot CO_2H$ (H 21; E I 11). Ein Präparat aus kaukasischem Erdöl (Kp: 236—238°; D_4^{20} : 0,963; n_D^{20} : 1,4481) wird von SKITA (A. 431, 14, 30) als Cyclopentan-Derivat angesehen.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 22; E I 11). Kp: 190—192°; D_4^{20} : 0,926; n_D^{20} : 1,4328 (Präparat aus kaukasischem Erdöl) (SKITA, A. 431, 30).

Amid $C_8H_{15}ON = C_7H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 22). F: 126° (SKITA, A. 431, 30).

6. Carbonsäuren $C_9H_{16}O_2$.

1. **Cyclooctancarbonsäure** $C_9H_{16}O_2 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2H$. B. Neben Korksäure bei der Oxydation von Cyclooctylcarbinol mit Chromschwefelsäure (RUZICKA, BRUGGER, Helv. 9, 408). — Flüssigkeit. Siedet unter 12 mm Druck bei 140—160°.

Amid $C_9H_{17}ON = C_8H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 191—191,5° (RUZICKA, BRUGGER, Helv. 9, 408).

2. **Cycloheptylessigsäure** $C_9H_{16}O_2 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1.2-Dibrom-cycloheptan-essigsäure-(1) $C_9H_{14}O_2Br_2 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown H_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \end{matrix} \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

B. Aus Δ^1 -Cycloheptenylessigsäure und Brom in Eisessig (KON, MAY, Soc. 1927, 1555). — Prismen. F: 103—104°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

1-Brom-cycloheptan-bromessigsäure-(1) $C_9H_{14}O_2Br_2 =$

$H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. B. Bei der Einw. von Brom auf Cycloheptylidenessigsäure in Chloroform (BAKER, INGOLD, Soc. 123, 132) oder in Eisessig (KON, MAY, Soc. 1927, 1555). — Krystalle (aus Chloroform oder Chloroform + Petroläther). F: 124—125° (B., I.), 125° (K., M.).

3. **β -Cyclohexyl-propionsäure, Oktahydrozimtsäure** $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 22; E I 11). *B.* Durch Hydrierung von Hydrozimtsäure in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig bei 25–30° und 2–3 Atm. Druck (ADAMS, MARSHALL, *Am. Soc.* 50, 1972). Beim Erhitzen von Hexahydrobenzylmalonsäure auf ca. 140° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — *F*: 15–16° (H., A.), 8° (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* 59, 2030; *Ж.* 58, 1343). Kp_{10} : 140–142° (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8 [1925], 104); Kp_4 : 112–114° (A., M.), 125–126° (H., A.). D_4^{25} : 1,0178; n_D^{25} : 1,4596 (A., M.); D_4^{20} : 0,9848; n_D^{20} : 1,4553 (H., A.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* 8, 125; *C.* 1926 I, 80. — Bactericide Wirkung: HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2387.

α,β -Dibrom- β -cyclohexyl-propionsäure, α,β -Dibrom-oktahydrozimtsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = C_6H_{11} \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus β -Cyclohexyl-acrylsäure und Brom in Eisessig (SIECAR, *Soc.* 1928, 55). — Dickflüssig. Läßt sich nicht unzersetzt destillieren.

4. **1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(2), 2-Methyl-cyclohexylessigsäure** $C_9H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 11). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2)-äthylester mit Zinkstaub und Bromwasserstoff-Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Alkali (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 55, 66). — Riecht buttersäureähnlich. Kp_{13} : 145–147°.

5. **1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3), 3-Methyl-cyclohexylessigsäure** $C_9H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) **Linksdrehende 3-Methyl-cyclohexylessigsäure** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 22; E I 11). *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212). — Dicke, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{18} : 148°. D_4^{25} : 0,9847. n_D^{25} : 1,4595. $[\alpha]_D^{25}$: –9,4° (unverd.).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von linksdrehendem 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3)-äthylester (S. 37) bei Gegenwart von Palladium in Methanol (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18} : 107–110°. D_4^{25} : 0,9322. n_D^{25} : 1,4442. $[\alpha]_D^{25}$: –7,4° (unverd.).

Linksdrehender 1-Methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{18}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von linksdrehender 3-Methyl-cyclohexylessigsäure mit Brom und Phosphor und Eingießen des Reaktionsprodukts in absol. Alkohol (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2213). — Gelbliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{18} : 139–140°. D_4^{25} : 1,2528. n_D^{25} : 1,4775. $[\alpha]_D^{25}$: –6,05° (unverd.).

b) **Inaktive 3-Methyl-cyclohexylessigsäure** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212). — Ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{18} : 148°. D_4^{25} : 0,9911. n_D^{25} : 1,4607.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von inakt. 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3)-äthylester bei Gegenwart von Palladium in Methanol (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212) oder von 3-Methyl-cyclohexylenessigsäure-äthylester bei Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + Essigester (BECHERER, *Helv.* 8, 190). — Fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{18} : 107–110° (v. B., T.); Kp_{12} : 104,5° (Be.). D_4^{25} : 0,9338; n_D^{25} : 1,4434 (v. B., T.).

Inakt. 1-Methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{18}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der linksdrehenden Form (s. o.) (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2213). — Gelbliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{18} : 139–140°. D_4^{25} : 1,255. n_D^{25} : 1,4771.

6. **1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), 4-Methyl-cyclohexylessigsäure** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 23; E I 12). Zur Bildung durch Reduktion von 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4) mit Magnesium, Essigsäure und Salzsäure (H 23) vgl. BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 102; *C.* 1926 I, 81. — *F*: 71–72° (korr.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 119.

7. **1,3-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2), 2,6-Dimethyl-hexahydrobenzoesäure** $C_9H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$ (H 23). Zur Bildung durch Reduktion von 2,6-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium und Isoamylalkohol (H 23) vgl. HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 48, 931. — *F*: 75,5–75,8°. D_4^{25} : 0,9454. n_D^{25} : 1,4371. Ist mit Wasserdampf

flüchtig. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25° (aus Leitfähigkeitsmessungen): $1,31 \times 10^{-4}$. — Wird beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure zu ca. 50% verestert.

1.2-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) $C_9H_{14}O_2Br_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CBr}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Aus 2.6-Dimethyl- Δ^1 -tetrahydrobenzoesäure und Brom in Chloroform (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 48, 932). — F: 128—132° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. Schwer löslich in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit 0,1 n-Alkalilauge auf dem Wasserbad 2.6-Dimethyl-3.4-dihydro-benzoesäure.

4.5-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) $C_9H_{14}O_2Br_2 =$
 $\text{BrHC} \begin{array}{c} \text{CHBr} - \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Bei der Einw. von Brom auf 2.6-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 48, 930). — Im Original sind keine Eigenschaften angegeben.

8. 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 3.5-Dimethyl-hexahydro-benzoesäure $C_9H_{16}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

a) **Flüssige 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)** $C_9H_{16}O_2 =$
 $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (vgl. H 26, Nr. 9a). B. Neben 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 68° beim Behandeln eines Gemisches aus 1°.3°.Dimethyl-cyclohexanol-(5°) und 1°.3°.Dimethyl-cyclohexanol-(5°) (vgl. E II 6, 29) mit Phosphortribromid in Toluol erst bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad, und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (v. BRAUN, ANTON, *B.* 60, 2446). — D_4^{20} : 0,9776.

Amid $C_9H_{17}ON = (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. F: 148—149° (v. BRAUN, ANTON, *B.* 60, 2446).

b) **3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 68°**
 $C_9H_{16}O_2 = (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 26, Nr. 9c). Bildung aus 1°.3°.Dimethyl-cyclohexanol-(5°) (vgl. a. H 26) s. o. beim flüssigen Isomeren. — Krystalle. F: 68° (v. BRAUN, ANTON, *B.* 60, 2446).

Amid $C_9H_{17}ON = (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (H 26). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160° (v. BRAUN, ANTON, *B.* 60, 2446).

9. 3-Cyclopentyl-propan-carbonsäure-(1), γ -Cyclopentyl-buttersäure
 $C_9H_{16}O_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus [β -Cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{3,4}$: 115—118°. D_4^{20} : 0,9849. n_D^{20} : 1,4575. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

10. 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Camphonansäure
 $C_9H_{16}O_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(\text{CH}_3)_2 \\ H_2C - CH_2 \end{array} > C(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2H$.

4.5-Dibrom-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_9H_{14}O_2Br_2 =$
 $H_2C \cdot C(\text{CH}_3)_2$
 $\text{BrHC} - \text{CHBr} > C(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2H$. Rechtsdrehende Form. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des rechtsdrehenden 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylesters (aus rechtsdrehender α -Campheramidsäure; vgl. E I 14, 527) in wäbr. Lösung, Verseifung des erhaltenen Estergemisches mit alkoh. Natronlauge und anschließenden Behandlung mit Brom in Chloroform unter Kühlung (SKINNER, *Am. Soc.* 45, 1505). — Krystalle (aus Benzol). F: 189°. $[\alpha]_D^{25}$: +94,1°; $[\alpha]_D^{25}$: +91,6° (Alkohol; $c=10$). — Liefert mit Sodalösung das Lacton der 5-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1) $(\text{CH}_2)_2\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2460).

11. 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Dihydroisolauronol-säure, Dihydro- β -campholytsäure $C_9H_{16}O_2 = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ (CH_2)_2C \cdot CH(\text{CH}_3) \end{array} > CH \cdot \text{CO}_2H$.

2.3-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester, Dibrom-dihydroisolauronolsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_2Br_2 = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ (CH_2)_2C \cdot CBr(\text{CH}_3) \end{array} > \text{CBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ (H 27). Die von PERKIN (*Soc.* 83, 860) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist vielleicht als 4.5-Dibrom-dihydro- α -campholytsäure-äthylester anzusehen (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* 1936, 735).

2.4-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), α -Camphylsäure-bis-hydrobromid, Dibrom-tetrahydro- α -camphylsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = \begin{array}{c} H_3C-CHBr \\ (CH_3)_2C-CHBr(CH_3) \end{array} > CH \cdot CO_2H$ (H 27). Ist wahrscheinlich als 3.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) zu formulieren (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* 1936, 734).

12. 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydro- α -campholytsäure, Norisocampholsäure $C_9H_{16}O_2 = \begin{array}{c} H_3C-CH_3 \\ CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \end{array} > CH \cdot CO_2H$.

a) **Optisch-aktive(?) Form** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CO_2H$ (vgl. E I 14). B. Durch Oxydation von 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-aldehyd-(2) (erstes Ausgangsmaterial Isocampholsäure) mit Wasserstoffperoxyd in sodaalkalischer Lösung (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 2280). — Kp_{12} : ca. 130°. D_4^{20} : 0,9995. n_D^{20} : 1,4587.

Chlorid $C_9H_{15}OCl = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot COCl$. Kp_{12} : ca. 85° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 2280).

Äthylamid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 68—69° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 2280).

b) **Inaktive Form** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CO_2H$.

3.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), 3.5-Dibrom-dihydro- α -campholytsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = \begin{array}{c} H_3C-CHBr \\ CH_3 \cdot BrC \cdot C(CH_3)_2 \end{array} > CH \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich dem von PERKIN (*Soc.* 78 [1898], 829; 83 [1903], 835) beschriebenen α -Camphylsäure-bis-hydrobromid (H 27) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* 1936, 735).

4.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-äthylester, 4.5-Dibrom-dihydro- α -campholytsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_2Br_2 = \begin{array}{c} BrHC-CH_3 \\ CH_3 \cdot BrC \cdot C(CH_3)_2 \end{array} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt vielleicht der von PERKIN (*Soc.* 83, 860) als Dibrom-dihydroisolaureonolsäure-äthylester (H 27) beschriebenen Verbindung zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* 1936, 735).

7. Carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. 3-Cyclohexyl-propan-carbonsäure-(1), γ -Cyclohexyl-buttersäure $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Aus β -Cyclohexyl-äthyl-malonsäure bei ca. 155° (HIEBS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391, 2392). — F: 29—30°. Kp_3 : 132—134°. D_4^{20} : 0,9693. n_D^{20} : 1,4562. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. 1-Cyclohexyl-propan-carbonsäure-(1), α -Cyclohexyl-buttersäure $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

α -[1-Brom-cyclohexyl]-buttersäure $C_{10}H_{17}O_2Br = H_2C < \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > CBr \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 30). Das von WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER (*A.* 360, 56) benutzte Ausgangsmaterial war α -[1-Cyclohexenyl]-buttersäure (S. 41) (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1540). — F: 106° bis 107°.

3. 2-Cyclohexyl-propan-carbonsäure-(2), α -Cyclohexyl-isobuttersäure $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Neben Cyclohexanol-(2)-[α -isobuttersäure]-(1) beim Behandeln von Cyclohexanol-(1)-[α -isobuttersäure]-(1)-äthylester mit Zinkstaub und Bromwasserstoff-Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 62). — F: 62—63°.

4. 4-Cyclopentyl-butan-carbonsäure-(1), δ -Cyclopentyl-n-valeriansäure $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen des Nitrils mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Natronlauge (YONE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_3 : 124—128°. D_4^{20} : 0,9752. n_D^{20} : 1,4594. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

Nitril, δ -Cyclopentyl-butylcyanid $C_{10}H_{17}N = C_5H_9 \cdot [CH_2]_4 \cdot CN$. B. Beim Kochen von δ -Cyclopentyl-butylbromid mit überschüssigem Kaliumcyanid in 75%igem Alkohol (YONE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_{17} : 124—128,5°. D_4^{20} : 0,8887. n_D^{20} : 1,4542.

5. 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Dihydro- β -fencholensäure, Fencholsäure $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_3 \\ H_3C \cdot CH_3 \end{array} > C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. H 32; E I 16, 17). Ein durch Kochen von nahezu inakt. Fenchon mit Natriumamid in Toluol erhaltenes Präparat lieferte bei

der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol Dihydrofencholenalkohol b (E II 6, 54) und Dihydrofencholenamin (Syst. Nr. 1594) (MAXWELL, A. ch. [9] 17, 343). Ein Präparat von unbekanntem optischem Verhalten gab bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol, nicht näher beschriebenes Fencholsäurenitril (RAMART, LACLOÏRE, ANASTOPOULOS, C. r. 185, 283).

Äthylamid $C_{13}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Dickes Öl. K_{p11} : 152° (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, B. 60, 100).

Äthylimidchlorid $C_{12}H_{22}NCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CCl \cdot N \cdot C_2H_5$. B. Durch Umsetzung des Äthylamids mit Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, B. 60, 100). — Flüssigkeit. K_{p13} : 109—111°. — Reagiert nicht mit Brom in Chloroform oder Benzol.

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CN$ (vgl. E I 17). Bildung aus dem Amid s. o. bei diesem.

6. **1-Methyl-1-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Methylcamphenilolsäure** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRJUSSOWA, A. 459, 154; *Ж.* 60, 265.

a) **Aktive Form** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus β -Methyl-camphenilol (E II 7, 90; Ausgangsmaterial rechtsdrehendes 4-Methyl-isoborneol) durch Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol (NAMETKIN, *Ж.* 51, 144; C. 1923 III, 1013; A. 432, 231). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol.

b) **Inaktive Form** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO_2H$. B. Durch Erhitzen des Amids mit alkoh. Kalilauge (NAMETKIN, BRJUSSOWA, A. 459, 169; *Ж.* 60, 292). — K_{p10} : 143—143,5°; K_{p25-26} : 164—165°. D_4^{20} : 0,9853. n_D^{20} : 1,4641.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von inakt.(?) β -Methylcamphenilol mit Natriumamid in Benzol (NAMETKIN, BRJUSSOWA, A. 459, 168; *Ж.* 60, 265). — F: 115—116°.

3-Brom-1-methyl-1-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Brommethylcamphenilolsäure $C_{10}H_{17}O_2Br = \begin{matrix} (CH_3)(C_3H_7)C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Brom und rotem Phosphor auf inakt. Methylcamphenilolsäure (NAMETKIN, BRJUSSOWA, A. 459, 169; *Ж.* 60, 265). — Schweres Öl. Erstarrt nicht beim Abkühlen.

7. **1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihdropulegensäure** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CO_2H$ (E I 17). B. Durch 12-stdg. Erhitzen einer wäbr. Lösung von pulegensäurem Kalium mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (vgl. H 17) unter 19 Atm. Druck auf 100—130° (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 467). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem, an Capronsäure erinnerndem Geruch. D_4^{20} : 0,9642. $[\alpha]_D^{20}$: —0,36° (unverd.). Rotationsdispersion: R., SCH.

1-Methyl-3-[α -chlor-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(2)-methylester, Hydrochlorpulegensäure-methylester $C_{11}H_{19}O_2Cl = \begin{matrix} H_2C \cdot CH[CCl(CH_3)_2] \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 33; E I 18). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig das Lacton der Oxydihdropulegensäure (Syst. Nr. 2460) (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 467).

1-Methyl-3-[α -brom-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(2)-methylester, Hydrobrompulegensäure-methylester $C_{11}H_{19}O_2Br = \begin{matrix} H_2C \cdot CH[CBr(CH_3)_2] \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Bromwasserstoff auf Pulegensäure in Methanol (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 467). — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig oder bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel das Lacton der Oxydihdropulegensäure (Syst. Nr. 2460).

8. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(5), 2.2.3-Trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dihydro- α -campholensäure, α -Campholansäure** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot CO_2H$ (vgl. a. Nr. 10) (H 33, 34; E I 18). Nach der Auffassung

von LIPP (B. 55, 1884) liegen in den verschiedenen Präparaten der Dihydro- α -campholensäure Vertreter der beiden möglichen Diastereoisomeren vor. Die unten beschriebene Säure von LIPP soll mit der Säure von VAN KREGTEN (E I 18 Nr. 9a) zusammengehören, während die Säuren von MAHLA, TIEMANN, von WALLACH und von BLANC, DESFONTAINES (s. u. und H 33 Nr. 8a; H 34 Nr. 8b; E I 18 Nr. 9b) die diastereoisomere Konfiguration besitzen sollen. Ein völlig überzeugender Beweis für diese Auffassung liegt nicht vor. Im Gegenteil vertreten v. BRAUN, HEYMONS (B. 61, 1089, 2277; vgl. a. SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 206 [1938], 1023; LIPP, REINARTZ, *Helv.* 10, 611) die Ansicht, daß die Isocampholsäure (S. 19) eines der beiden Diastereoisomeren der Dihydro- α -campholensäure repräsentiert.

a) **Inaktive Dihydro- α -campholensäure (α -Campholensäure) von Lipp** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Bei der Hydrierung von dl- α -Campholensäure bei Gegenwart von Platinmohr in Äther (LIPP, B. 55, 1888) oder in Gegenwart von Nickel bei 200° (L., B. 55, 1889). — K_{p15} : 156—157°; K_{p14} : 150,9—151,2° (korr.) (L.); K_p : 140° (GOSS, INGOLD, Soc. 127, 2780). D_4^{25} : 0,9750; n_D^{25} : 1,4597 (L.). — Ist gegen alkal. Permanganat-Lösung nur kurze Zeit beständig (L.).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Phosphorpentachlorid in Petroläther (LIPP, B. 55, 1889). — K_{p18} : 108—110°; K_{p16} : 102—104°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und Ammoniak in absol. Äther (LIPP, B. 55, 1889). — Blättchen (aus Benzol). F: 129—130° (korr.).

b) **Inaktive Dihydro- α -campholensäure von Blanc, Desfontaines** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 34). K_{p15} : 149—150° (LIPP, B. 55, 1890); K_{p1} : 141° (GOSS, INGOLD, Soc. 127, 2780).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot COCl$. K_{p14} : 103,5—105,5° (korr.) (LIPP, B. 55, 1890).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 34). B. Bei der Hydrierung von dl- α -Campholensäureamid in Gegenwart von Platinmohr in Äther + Methanol (LIPP, B. 55, 1890). — Blättchen (aus heißem Wasser oder aus Benzol). F: 124,5—125,5° (korr.).

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 34). K_{p18} : 112—117° (LIPP, B. 55, 1890).

9. **1.2.2.3 - Tetramethyl - cyclopentan - carbonsäure - (1), Campholsäure¹⁾**
 $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ H_3C \quad \quad CH_3 \end{array} \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. a. Nr. 10).

a) **Rechtsdrehende Form, d-Campholsäure** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2H$ (H 34; E I 19). $[\alpha]_D^{25}$: +59,3° (Benzol; p = 10) (AKERMANN, A. 420, 30; RUPE, A. 428, 181). Rotationsdispersion in Benzol: A.; R. — Liefert bei 30-stdg. Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 280° geringe Mengen rechtsdrehende Isocampholsäure (S. 19) (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 772). Wird durch alkoh. Salzsäure schwerer verestert als Isocampholsäure (R., B., *Helv.* 5, 768).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 35; E I 19). $[\alpha]_D^{25}$: +40,49° (unverdünnt), +39,8° (Benzol; p = 10) (RUPE, A. 428, 181). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R. — Ist schwer verseifbar (R., BRIELLMANN, *Helv.* 5, 768).

tert.-Amylester $C_{15}H_{28}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus [d-Campholsäure]-chlorid und tert.-Amylalkohol in warmem Pyridin (RUPE, VONAESCH, A. 442, 83). — Flüssigkeit von schwachem Camphergeruch. K_{p11} : 123—124°. D_4^{25} : 0,9185. $[\alpha]_D^{25}$: +31,98° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Ester des Methyläthylcarbinols $C_{16}H_{30}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, A. 442, 84). — Leicht bewegliches Öl. K_{p11} : 139—140°. D_4^{25} : 0,9236. $[\alpha]_D^{25}$: +31,85° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

α,α -Dimethyl-allylester $C_{15}H_{28}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 83). — Flüssigkeit. $K_{p10,5}$: 119° bis 120°. D_4^{25} : 0,9255. $[\alpha]_D^{25}$: +31,76° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3) $C_{16}H_{30}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 84). — Ölige Flüssigkeit. $K_{p10,5}$: 134—135°. D_4^{25} : 0,9305. $[\alpha]_D^{25}$: +33,14° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

1-Menthylester $C_{20}H_{38}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, A. 428, 184, Anm. 2). — Säulen (aus Alkohol). F: 50°. Leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: —32,6° (in Lösung).

Ester des 2-Methyl-butin-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{30}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 82). — Ölige Flüssigkeit

¹⁾ Über die stereoisomere β -Campholsäure (F: 65—66,5°) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes II [1. I. 1930] SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 206 [1938], 1022.

von schwachem Geruch. $Kp_{10,5}$: 120—121°. D_4^{20} : 0,9398. $[\alpha]_D^{20}$: +21,96° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3) $C_{16}H_{26}O_2 = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C : CH$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 83). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{13} : 137—138°. D_4^{20} : 0,9416. $[\alpha]_D^{20}$: +23,91° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Phenylester $C_{16}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 35). B. In sehr guter Ausbeute durch Einw. von [d-Campholsäure]-chlorid auf Phenol in Benzol oder auf Natriumphenolat in Toluol (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 8, 276). — Kp_{10} : 163°.

β -Naphthylester $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. B. Aus dem Chlorid und β -Naphthol in Benzol (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 8, 276). — Blättchen (aus Petroläther). F: 70°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot COCl$ (H 36; E I 19). Liefert bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid (vgl. E I 19) in Äther + Benzol rechtsdrehendes 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan und ein Diketon $C_{20}H_{34}O_2$ (E II 7, 565) (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 86).

Methylamid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. B. Aus Campholsäurechlorid und Methylamin in Äther (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 125). — Zähes Öl. Krystallisiert langsam bei starkem Abkühlen. $Kp_{16,5}$: 150—152°.

Äthylamid $C_{13}H_{25}ON = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 88° (v. BRAUN, HEYMONS, B. 61, 1090; 62, 410). Kp_{20} : 160°.

Diäthylamid $C_{15}H_{29}ON = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Krystalle. F: 29—30° (v. BRAUN, HEYMONS, B. 62, 411). Kp_{13} : 140—145°. — Reagiert mit PCl_5 auf dem Wasserbad nicht.

Isoamylamid $C_{15}H_{29}ON = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. F: 42—43° (v. BRAUN, HEYMONS, B. 62, 410). Kp_1 : ca. 150°.

[d-Campholoyl]-l-leucin $C_{18}H_{29}O_3N = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Verseifung des Äthylesters mit Alkalilauge (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 215). — Krystalle (aus Benzol). F: 156—158°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol, unlöslich in Wasser.

[d-Campholoyl]-l-leucin-äthylester $C_{19}H_{33}O_3N = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus d-Campholsäurechlorid und l(+)-Leucinäthylester in Äther unter Kühlung (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 214). — Krystalle (aus wäbr. Methanol). F: 66—67°. Kp_{12-14} : 200—205°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentoxid auf dem Wasserbad rechtsdrehendes 5-Äthoxy-4-isobutyl-2-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-oxazol (Syst. Nr. 4220).

[d-Campholsäure]-methylimidchlorid $C_{11}H_{20}NCl = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von [d-Campholsäure]-methylamid mit PCl_5 in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 125). — Öl. Kp_{15} : 125—127° (v. B., J., M.). — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in [d-Campholsäure]-nitril über (v. B., HEYMONS, B. 62, 410).

[d-Campholsäure]-nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_4C_6H_5 \cdot CN$ (H 36). B. Durch Kochen des Methylimidchlorids unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, HEYMONS, B. 62, 410). Entsteht in analoger Weise aus den beim Behandeln von [d-Campholsäure]-äthylamid oder -isoamylamid mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Alkylimidchloriden (v. B., H.). — F: 70°. Kp : 213—215°.

1.2.2-Trimethyl-3-brommethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Brom-d-campholsäure
 $C_{10}H_{17}O_2Br = \begin{array}{c} CH_3Br \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C \text{---} CH_2 \end{array} \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 36). Zur Bildung aus α -Campholid und Bromwasserstoff in Eisessig (H 36) vgl. RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 658. — Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Die sodaalkalische Lösung trübt sich bald infolge Ausscheidung von Campholid.

Methylester $C_{11}H_{19}O_2Br = (CH_3)_3C_6H_5(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Chlorid und absol. Methanol (RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 660). — Schwach nach Campher und Pfeffer riechendes Öl. Kp_{15} : 139°. — Reaktion mit Magnesium in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol: R., J., *Helv.* 3, 662. Gibt mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther geringe Mengen 1.1.2-Trimethyl-5- β -phenäthyl-2-phenacetyl-cyclopentan (?).

Äthylester $C_{13}H_{21}O_2Br = (CH_3)_3C_6H_5(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 661). — Öl. Erstarrt in der Kälte; F: 9—10°. Kp_{13} : 142—143°. — Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester. Liefert beim Erwärmen mit Chinolin, Anilin oder Dimethylanilin auf dem Wasserbad α -Campholid (Syst. Nr. 2460).

Phenylester $C_{16}H_{21}O_2Br = (CH_3)_3C_6H_5(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erwärmen des -Chlorids mit Phenol und wasserfreiem Kaliumcarbonat in Benzol (RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 661). — Platten (aus Benzin). F: 46—47°. Kp_{11} : 204°.

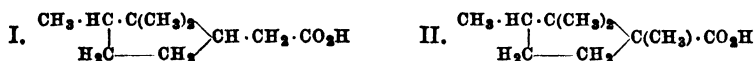
Chlorid $C_{10}H_{18}OClBr = (CH_3)_3C_5H_8(CH_2Br) \cdot COCl$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Phosphortrichlorid oder besser mit Thionylchlorid (RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 658). — Krystalle (aus Benzol). *F*: 57,5°. *Kp*₁₁: 142°.

Amid $C_{10}H_{18}ONBr = (CH_3)_3C_5H_8(CH_2Br) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Äther). *F*: 207° (RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 659). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester.

b) **Inaktive Form, dl-Campholsäure** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CO_2H$ (H 37). *B.* Neben dl-Isocampholsäure und anderen Produkten bei 30-stdg. Erhitzen von dl-Campher mit Kaliumhydroxyd auf 300—310° (LIPP, *B.* 55, 1891). — Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes in wäßr. Lösung bei 18°: L.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot COCl$. *Kp*₁₀: 88,2—89° (LIPP, *B.* 55, 1892). — Reagiert mit Brom im Rohr bei 100° unter Entwicklung von 1 Mol Bromwasserstoff.

10. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(5) oder 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Isocampholsäure** $C_{10}H_{18}O_2$, Formel I oder II (vgl. a.



Nr. 8 und 9) (H 37). Isocampholsäure wird von v. BRAUN, HEYMONS (*B.* 61, 1089, 2277; vgl. a. SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 206 [1938], 1023) als Stereoisomeres der Dihydro- α -campholsäure (Formel I), von LIPP, REINARTZ (*Helv.* 10, 611; vgl. a. LIPP, *B.* 55, 1886) als Stereoisomeres der Campholsäure (Formel II) angesehen. Vgl. a. die Vorbemerkung bei Dihydro- α -campholsäure (S. 16).

a) **Rechtsdrehende Form, d-Isocampholsäure** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_4C_5H_7 \cdot CO_2H$ (H 37). *B.* In geringer Menge bei 30-stdg. Erhitzen von d-Campholsäure mit Kaliumhydroxyd auf 280° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 772). — Bei der Darstellung durch Erhitzen von d-Campher mit Kaliumhydroxyd (H 37) trennt man von gleichzeitig entstandener d-Campholsäure durch fraktionierte Veresterung mit alkoh. Salzsäure (R., B., *Helv.* 5, 768; v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 1090). — Öl. *Kp*₆: 141°; *D*₂₀²⁰: 0,9789; *n*_D²⁰: 1,4583; *n*_D²⁵: 1,4606; *n*_D³⁰: 1,4664 (R., B.). [α]_D²⁰: +30,36° (unverdünnt), +26,3° (Benzol; *p* = 10); Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., B., *Helv.* 5, 770. — Sehr beständig gegen kalte Permanganat-Lösung (R., B.). Bei ca. 30-stdg. Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht d-Camphersäure in mäßiger Ausbeute (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 772; vgl. dagegen v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 1092). Reagiert heftig mit Brom und rotem Phosphor unter Bildung von Brom-d-isocampholsäurebromid, das sich mit Äther zum entsprechenden Äthylester umsetzt (R., B.). Wird durch alkoh. Salzsäure leichter verestert als d-Campholsäure (R., B., *Helv.* 5, 768; v. B., H., *B.* 61, 1090).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?) (H 37). Schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. *Kp*₁₃: 103° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 771). *D*₄²⁰: 0,9426; *n*_D²⁰: 1,4438; *n*_D²⁵: 1,4457; *n*_D³⁰: 1,4508 (R., B.). [α]_D²⁰: +26,64° (unverdünnt); Rotationsdispersion: R., B. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam β -[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-äthylalkohol in ca. 50%iger Ausbeute (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 2278).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (?) (H 37). *B.* Aus d-Isocampholsäure und Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 769). — Flüssigkeit. *Kp*₁₁: 103°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (?) (H 38). *F*: 112° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 769). *Kp*₁₄: 192—193°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

Äthylamid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus dem Chlorid und Äthylamin in Benzol (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 1090). — *F*: 41—42°. *Kp*₁₂: 175—176°. Gibt mit Phosphorpentachlorid Dichlor-d-isocampholsäure-äthylimidchlorid.

Dichlor-d-isocampholsäure-äthylamid $C_{12}H_{21}ONCl_2 = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Zersetzung des Äthylimidchlorids mit Wasser (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 1091). — *F*: 73—77°. *Kp*_{0,5}: 125—127°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2Cl$ (gelbliches Öl; *Kp*_{0,5}: 125°) und andere Produkte.

Dichlor-d-isocampholsäure-äthylimidchlorid $C_{12}H_{20}NCl_3 = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CCl_2 \cdot CCl \cdot N \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf d-Isocampholsäureäthylamid (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* 61, 1091). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. *Kp*₁₅: 145—150° (unter geringer Zersetzung).

Brom - d - isocampholsäure - äthylester $C_{12}H_{21}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Beim Behandeln von d-Isocampholsäure mit Brom und rotem Phosphor, Eintragen des entstandenen Bromids in eiskalten absoluten Alkohol und nachfolgenden Kochen (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 773). — Öl von intensivem pfefferminzartigem Geruch. Kp_8 : 125,5°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge neben anderen Produkten eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (s. u.).

Säure $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* s. o. — Öl. Erstarrt nicht bis -15° ; Kp_8 : 146—147° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 774). D_4^{20} : 1,0374. $[\alpha]_D^{20}$: +15,88°. — Entfärbt Permanganat-Lösung. Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung eine gesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (dickes Öl; Kp_8 : 158—166°; $CaC_{10}H_{14}O_5 + 2H_2O$, Nadeln aus verd. Alkohol). — Silbersalz $AgC_{10}H_{15}O_2$. Nadeln.

b) **Inaktive Form, dl - Isocampholsäure** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_4C_5H_8 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben dl-Campholsäure und anderen Produkten bei 30-stdg. Erhitzen von dl-Campher mit Kaliumhydroxyd auf 300—310° (LIPP, *B.* 55, 1891). — Öl. Kp_{11} : 140—142° (korr.) (L.). — Beständig gegen Brom in Chloroform. — Natriumsalz. Mikrokristallinisch (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°: L.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (?). Kp_{10} : 88—89° (korr.) (LIPP, *B.* 55, 1892). — Reagiert mit Brom im Rohr bei 100° unter Entwicklung von 1 Mol Bromwasserstoff (L., *B.* 55, 1887, 1892).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (?). Prismen (aus Wasser). *F*: 109—110° (korr.) (LIPP, *B.* 55, 1892).

11. 1.1 - Dimethyl - 3 - isobutyl - cyclopropan - carbonsäure - (2), Dihydrochrysanthemumsäure, Dihydropyrethronsäure $C_{10}H_{18}O_2 =$

$(CH_3)_2C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Bei der Hydrierung von Chrysanthemumsäure (S. 45) in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Alkohol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 205) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 206; *C.* 1926 I, 693; vgl. ST., RU., REUSS, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 17, S. 5; *C.* 1927 II, 2282). — Öl. Kp_{10} : 124—126° (ST., RU.). — $Ba(C_{10}H_{17}O_2)_2$ (Y.).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot COCl$. Kp_{12} : 89—90° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 205).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther). *F*: 132—132,5° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 205), 133° (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 208; *C.* 1926 I, 693).

12. **Dekanaphthensäure** $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17} \cdot CO_2H$ (vgl. H 38; E I 19). Thermische Zersetzung des Phenylesters einer Dekanaphthensäure aus galizischem Erdöl: SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1136.

8. Carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$.

1. **2.4.6-Trimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(1)** $C_{11}H_{20}O_2 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Durch Hydrierung von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure-(1) in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 53, 873). — Geruchloses Öl.

Amid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_3C_7H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus 40%igem Alkohol). *F*: 148° (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 53, 873).

2. **4-Cyclohexyl-butan-carbonsäure-(1), δ -Cyclohexyl-n-valeriansäure** $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus $[\gamma$ -Cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 115° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — *F*: 6—8°. Kp_5 : 151—153°. D_4^{20} : 0,9589. n_D^{20} : 1,4570. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

3. **1-Cyclohexyl-butan-carbonsäure-(2), Äthyl-hexahydrobenzyl-essigsäure, α -Hexahydrobenzyl-buttersäure** $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-hexahydrobenzyl-malonsäure auf ca. 155° (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 131—132°. D_4^{20} : 0,9814. n_D^{20} : 1,4623. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. **5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexan-carbonsäure - (1), p-Menthan-carbonsäure - (3)** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Feste Form (H 38; E I 19). B. Beim Erhitzen des Nitrils mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf 150° (LÜCK, *Apoth.-Ztg.* 36, 279; C. 1921 III, 721). — Gibt beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure 5-Methyl-2-isopropyl-hexahydrobenzaldehyd. — Kaliumsalz. Gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitril, 3-Cyan-p-menthan $C_{11}H_{19}N = (C_3H_7)(CH_3)C_6H_9 \cdot CN$. B. Beim Erwärmen von 3-Chlor-p-menthan mit Kaliumcyanid auf dem Wasserbad (LÜCK, *Apoth.-Ztg.* 36, 279; C. 1921 III, 721). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol).

5. **5-Cyclopentyl-pentan-carbonsäure - (1), ε-Cyclopentyl-n-capronsäure** $C_{11}H_{20}O_2 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von [δ-Cyclopentyl-butyl]-malonsäure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 33—33,5°. $K_{p1,6}$: 133—135°. D_4^{20} : 0,9518. n_D^{20} : 1,4549. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

6. **1-Cyclopentyl-pentan-carbonsäure - (3), γ-Cyclopentyl-diäthylelessigsäure, α-Äthyl-γ-cyclopentyl-buttersäure** $C_{11}H_{20}O_2 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus Äthyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $K_{p1,3}$: 122—124,5°. D_4^{20} : 0,9602. n_D^{20} : 1,4590. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

7. **1-Cyclopropyl-heptan-carbonsäure - (2), α-Cyclopropylmethyl-önanth-säure** $C_{11}H_{20}O_2 = \begin{smallmatrix} H_2C \\ H_2C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Amyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen (ÄRVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $K_{p1,4}$: 112—115°. D_4^{20} : 0,9375. n_D^{20} : 1,4469. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

8. **Hendekanaphthensäure (Undekanaphthensäure)** $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot CO_2H$. Präparat aus Baku-Erdöl (H 39; vgl. a. E I 19). Flüssigkeit von schwachem, an höhere Fettsäuren erinnernden Geruch. $K_{p7,5}$: 271—272° (KOMPPA, B. 62, 1567). D_4^{20} : 0,9707. n_D^{20} : 1,4624; n_D^{25} : 1,4602; n_D^{30} : 1,4682; n_D^{40} : 1,4729.

Methylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 39; vgl. a. E I 20). Gleicht dem Äthylester. $K_{p7,5}$: 236—237° (KOMPPA, B. 62, 1567). D_4^{20} : 0,9353. n_D^{20} : 1,4498; n_D^{25} : 1,4476; n_D^{30} : 1,4554; n_D^{40} : 1,4598.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. H 39). Flüssigkeit von charakteristischem Fruchtgeruch. $K_{p7,5}$: 247—248,5° (KOMPPA, B. 62, 1567). D_4^{20} : 0,9236. n_D^{20} : 1,4482; n_D^{25} : 1,4458; n_D^{30} : 1,4537; n_D^{40} : 1,4580.

Chlorid $C_{11}H_{19}OCl = C_{10}H_{19} \cdot COCl$ (vgl. E I 20). K_{p8} : 106,5—108° (KOMPPA, B. 62, 1564).

9. Carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$.

1. **5-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure - (1), ε-Cyclohexyl-n-capronsäure** $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. B. Aus [δ-Cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 145° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 33—34°. K_{p4} : 157—158°. D_4^{20} : 0,9506. n_D^{20} : 1,4580. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. **1-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure - (2), α-Hexahydrobenzyl-n-valeriansäure, Propyl-hexahydrobenzyl-essigsäure** $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Propyl-hexahydrobenzyl-malonsäure bei ca. 170° (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — $K_{p4,5}$: 141—143°. D_4^{20} : 0,9720. n_D^{20} : 1,4628. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. **1-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure - (3), γ-Cyclohexyl-diäthylelessigsäure, Äthyl-hexahydro-β-phenäthyl-essigsäure, α-Äthyl-γ-cyclohexyl-buttersäure** $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus Äthyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 140° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — K_{p3} : 121—124°. D_4^{20} : 0,9619. n_D^{20} : 1,4613. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

4. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan-essigsäure - (3), 5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexylelessigsäure, Menthylessigsäure** $C_{12}H_{22}O_2 = H_3C \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 39). B. In geringer Menge neben anderen

Verbindungen beim Behandeln von Menthanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester mit Zinkstaub und Bromwasserstoff in Eisessig und folgenden Verseifen in alkal. Lösung (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 70). — Flüssigkeit von fettsäureähnlichem Geruch. Kp_{10} : 164—166°. D_4^{20} : 0,9761. n_D^{20} : 1,4698. $[\alpha]_D^{20}$: +18° (unverdünnt).

5. **1-Cyclopentyl-hexan-carbonsäure-(3), α -Propyl- γ -cyclopentyl-buttersäure, Propyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure** $C_{15}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_5H_9$. B. Aus Propyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YONE, ADAMS, Am. Soc. 50, 1507). — $Kp_{1,5}$: 130—132°. D_4^{20} : 0,9533. n_D^{20} : 1,4595. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., Am. Soc. 50, 1504.

6. **1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentan- $[\beta$ -propionsäure]-(2), β -[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure** $C_{12}H_{22}O_2 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. B. Durch Hydrierung von β -[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure (aus d-Campholsäure) bei Gegenwart von Nickel in wäbr. Alkohol (RUPE, LÄUGER, Helv. 3, 292). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 89,5° bis 90°. $[\alpha]_D^{20}$: +48,38° (Benzol; p=10). Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., L. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroin. — $Mg(C_{11}H_{21}O_2)_2$. Blätter (aus Wasser).

Äthylester $C_{14}H_{26}O_2 = (CH_3)_4C_4H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{12} : 138° (RUPE, LÄUGER, Helv. 3, 294). D_4^{20} : 0,9407. $[\alpha]_D^{20}$: +40,95° (unverdünnt), +41,7° (Benzol; p=10). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., L.

Chlorid $C_{12}H_{21}OCl = (CH_3)_4C_4H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Öl von schwachem Geruch. Kp_{11} : 129° (RUPE, LÄUGER, Helv. 3, 294).

β -Brom- β -[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure-äthylester $C_{14}H_{25}O_2Br = (CH_3)_4C_4H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Phosphortribromid auf β -Oxy- β -[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäureäthylester (aus d-Campholsäure) unter Kühlung (RUPE, LÄUGER, Helv. 3, 290). — Nicht rein erhalten. Gelbes Öl. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in den Äthylester der rechtsdrehenden β -[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure über.

7. **1.2.2-Trimethyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Dimethylcampholsäure** $C_{12}H_{22}O_2 =$

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \rangle C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$$
 (H 39; E I 20). Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, KURTZ, B. 67 [1934], 227.

Äthylester $C_{14}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von Dimethylcampholsäure mit Thionylchlorid und Umsetzen des Chlorids mit absol. Alkohol (HALLER, RAMART, C. r. 173, 684). — Kp_{24} : 138°. $[\alpha]_D^{20}$: +37,2° (unverdünnt).

Phenylester $C_{18}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln von Dimethylcampholsäure mit Thionylchlorid und Umsetzen des Chlorids mit Natriumphenolat (HALLER, RAMART, C. r. 173, 685). — Kp_{30} : 190—195°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dimethylcampholalkohol (E II 6, 57).

Amid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 39; E I 20). Piezoelektrizität: LUCAS, C. r. 178, 1892. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dimethylcampholsäurenitril und geringe Mengen Dimethylcampholylamin (Syst. Nr. 1594) (HALLER, RAMART, C. r. 173, 683). Dimethylcampholsäurenitril entsteht auch bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol (RAMART, LACLOTE, ANAGNOSTOPOULOS, C. r. 185, 283).

Nitril $C_{12}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CN$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Kp : 245° bis 247°; Kp_{14} : 131—133°; $[\alpha]_D^{20}$: +3,2° (unverdünnt) (HALLER, RAMART, C. r. 173, 683). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dimethylcampholylamin (Syst. Nr. 1594).

8. **1-Cyclopropyl-octan-carbonsäure-(2), n-Hexyl-cyclopropylmethyl-essigsäure, α -Cyclopropylmethyl-caprylsäure** $C_{11}H_{21}O_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C \\ H_2C \end{array} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Verseifen von n-Hexyl-cyclopropylmethylmalonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen, nicht näher beschriebenen Säure (ARVIN, ADAMS, Am. Soc. 50, 1985). — $Kp_{1,5}$: 130—132°. D_4^{20} : 0,9253. n_D^{20} : 1,4498. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., Am. Soc. 50, 1983.

9. **Dodekanaphthensäure** $C_{13}H_{22}O_2 = C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$ (vgl. E I 20). V. Im japanischen Erdöl von Echigo-Nishiyama (TANAKA, NAGAI, Am. Soc. 47, 2369). — Kp : 168—170°. D_4^{20} : 0,9712. n_D^{20} : 1,4697.

Methylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (vgl. E I 20). Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760} : 265—266°; Kp_3 : 127—129° (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370). D_4^{25} : 0,9412. n_D^{25} : 1,4579.

10. Carbonsäuren $C_{13}H_{24}O_2$.

1. **6 - Cyclohexyl - hexan - carbonsäure - (1), ζ - Cyclohexyl - önanthsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. B. Aus [ϵ -Cyclohexyl-n-amy]-malonsäure bei ca. 140° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 25—26°. Kp_4 : 171—172°. D_4^{25} : 0,9436. n_D^{25} : 1,4588. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. **1 - Cyclohexyl - hexan - carbonsäure - (1), α - Cyclohexyl - önanthsäure, n - Amyl - cyclohexyl - essigsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Verseifen von n-Amyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3 : 136—139°. D_4^{25} : 0,9544. n_D^{25} : 1,4640. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. **1 - Cyclohexyl - hexan - carbonsäure - (2), α - Hexahydrobenzyl - n - capronsäure, Butyl - hexahydrobenzyl - essigsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Butyl-hexahydrobenzyl-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3 : 133—136°. D_4^{25} : 0,9564. n_D^{25} : 1,4620. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. **1 - Cyclohexyl - hexan - carbonsäure - (3), α - Propyl - γ - cyclohexyl - buttersäure, Propyl - [β - cyclohexyl - äthyl] - essigsäure, Propyl - hexahydro - β - phen - äthyl - essigsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus Propyl - [β - cyclohexyl - äthyl] - malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_3 : 122—125°. D_4^{25} : 0,9486. n_D^{25} : 1,4623. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. **1 - Cyclohexyl - hexan - carbonsäure - (4), α - Äthyl - δ - cyclohexyl - n - valeriansäure, Äthyl - [γ - cyclohexyl - propyl] - essigsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus Äthyl - [γ - cyclohexyl - propyl] - malonsäure bei ca. 170° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_3 : 146—147°. D_4^{25} : 0,9509. n_D^{25} : 1,4622. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. **1 - Cyclopentyl - heptan - carbonsäure - (3), α - Butyl - γ - cyclopentyl - buttersäure, Butyl - [β - cyclopentyl - äthyl] - essigsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Butyl - [β - cyclopentyl - äthyl] - malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — Kp_3 : 136—137°. D_4^{25} : 0,9435. n_D^{25} : 1,4608. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

7. **Methyläthylcampholsäure** $C_{13}H_{24}O_2$ (E I 21). Ist analog Dimethylcampholsäure (S. 22) als 1.2.2-Trimethyl-3-sek.-butyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ zu formulieren.

8. **1 - Cyclopropyl - nonan - carbonsäure - (2), α - Cyclopropylmethyl - pelar - gonsäure, n - Heptyl - cyclopropylmethyl - essigsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Verseifen von n-Heptyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — Kp_3 : 136—139°. D_4^{25} : 0,9236. n_D^{25} : 1,4509. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

9. **Tridekanaphthensäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_{12}H_{23} \cdot CO_2H$ (vgl. H 39; E I 21). Zwei Präparate aus japanischen Erdölen zeigten a) Kp_3 : 167—169°; D_4^{25} : 0,9916; n_D^{25} : 1,4784 (aus Akitakurokawa-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 754) und b) Kp_3 : 177—179°; D_4^{25} : 0,9736; n_D^{25} : 1,4727 (aus Echigo-Nishiyama-Öl) (T., N., *Am. Soc.* 47, 2369).

Methylester $C_{14}H_{26}O_2 = C_{12}H_{23} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (vgl. E I 22). Kp_{760} : 262—263°; Kp_3 : 124° bis 126°; D_4^{25} : 0,9622; n_D^{25} : 1,4663 (aus der Säure a) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 755). Kp_{760} : 277—278°; Kp_3 : 136—138°; D_4^{25} : 0,9443; n_D^{25} : 1,4612 (aus der Säure b) (T., N., *Am. Soc.* 47, 2369).

11. Carbonsäuren $C_{14}H_{26}O_2$.

1. **7 - Cyclohexyl - heptan - carbonsäure - (1), η - Cyclohexyl - caprylsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. B. Aus [ζ -Cyclohexyl-n-hexyl]-malonsäure bei ca. 140° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 37—38°. Kp_4 : 182—183°. D_4^{25} : 0,9359. n_D^{25} : 1,4598. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. **1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure - (1), α -Cyclohexyl-caprylsäure, n-Hexyl-cyclohexyl-essigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Hexyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 145—149°. D_4^{25} : 0,9449. n_D^{25} : 1,4641. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. **1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure - (2), α -Hexahydrobenzyl-önanth-säure, n-Amyl-hexahydrobenzyl-essigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Aus n-Amyl-hexahydrobenzyl-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 139—142°. D_4^{25} : 0,9516. n_D^{25} : 1,4630. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. **1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure - (3), α -[Hexahydro- β -phenäthyl]-n-capronsäure, Butyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, Butyl-hexahydro- β -phenäthyl-essigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Butyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 139—142°. D_4^{25} : 0,9410. n_D^{25} : 1,4624. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. **1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure - (4), α -Propyl- δ -cyclohexyl-n-valeriansäure, γ -Cyclohexyl-dipropylessigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Propyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 155° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 148—150°. D_4^{25} : 0,9419. n_D^{25} : 1,4627. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. **1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure - (5), α -Äthyl- ϵ -cyclohexyl-n-capron-säure, Äthyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus Äthyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 173—175°. D_4^{25} : 0,9447. n_D^{25} : 1,4622. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

7. **1-Cyclopentyl-octan-carbonsäure - (1), α -Cyclopentyl-pelargonsäure, α -n-Heptyl-cyclopentylessigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_5H_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Heptyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{1,4}$: 155—160°. D_4^{25} : 0,9312. n_D^{25} : 1,4594. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

8. **1-Cyclopentyl-octan-carbonsäure - (3), α -[β -Cyclopentyl-äthyl]-önanth-säure, n-Amyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Aus n-Amyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{1,9}$: 150—154°. D_4^{25} : 0,9360. n_D^{25} : 1,4610. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

9. **Diäthylcampholsäure** $C_{14}H_{26}O_2$ (E I 21). Ist analog Dimethylcampholsäure (S. 22) als 1.2.2-Trimethyl-3-diäthylmethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $(C_2H_5)_2CH \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ zu formulieren.

10. **1-Cyclopropyl-decan-carbonsäure - (2), α -Cyclopropylmethyl-caprin-säure, n-Octyl-cyclopropylmethyl-essigsäure** $C_{14}H_{26}O_2 =$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$$
. B. Durch Verseifung von n-Octyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,1}$: 146—149°. D_4^{25} : 0,9142. n_D^{25} : 1,4529. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

11. **Tetradekanaphthensäure** $C_{14}H_{26}O_2 = C_{13}H_{25} \cdot CO_2H$ (vgl. E I 21). Zwei Präparate aus japanischen Erdölen zeigten a) Kp_2 : 178—180°; D_4^{25} : 0,9930; n_D^{25} : 1,4807 (aus Akita-Kurokawa-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 756) und b) Kp_2 : 186—188°; D_4^{25} : 0,9762; n_D^{25} : 1,4759 (aus Echigo-Nishiyama-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370).

Methylester $C_{15}H_{28}O_2 = C_{13}H_{25} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{760} : 277—278°; Kp_2 : 135—137°; D_4^{25} : 0,9644; n_D^{25} : 1,4686 (aus der Säure a) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 755). Kp_{760} : 289—290°; Kp_2 : 145,5° bis 147,5°; D_4^{25} : 0,9491; n_D^{25} : 1,4647 (aus der Säure b) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370).

12. Carbonsäuren $C_{13}H_{24}O_2$.

1. **8-Cyclohexyl-octan-carbonsäure - (1), δ -Cyclohexyl-pelargonsäure, δ -Cyclohexyl-n-nonylsäure** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. B. Man behandelt 8-Cyclo-

hexyl-octanol-(8)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinosyd unter 2—3 Atm. Druck in Alkohol (HIEBS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 45,5—46,5°. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. **1-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(1), α -Cyclohexyl-pelargonsäure, n-Heptyl-cyclohexyl-essigsäure** $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Heptyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der gebildeten Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 148—152°. D_4^{25} : 0,9350. n_D^{25} : 1,4641. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. **1-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(2), α -Hexahydrobenzyl-caprylsäure, n-Hexyl-hexahydrobenzyl-essigsäure** $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 174—175°. D_4^{25} : 0,9448. n_D^{25} : 1,4627. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. **1-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(3), α -n-Amyl- γ -cyclohexyl-buttersäure, n-Amyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, n-Amyl-hexahydro- β -phenäthyl-essigsäure** $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Aus n-Amyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 150° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 182—185°. D_4^{25} : 0,9350. n_D^{25} : 1,4626. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. **1-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(4), α -Butyl- δ -cyclohexyl-valeriansäure, Butyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure** $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Butyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 165° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 153—154°. D_4^{25} : 0,9317. n_D^{25} : 1,4630. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. **1-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(5), α -Propyl- ε -cyclohexyl-n-capronsäure, Propyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure** $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Propyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 165° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 156—158°. D_4^{25} : 0,9408. n_D^{25} : 1,4627. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

7. **1-Cyclopentyl-nonan-carbonsäure-(1), α -Cyclopentyl-caprinsäure, n-Octyl-cyclopentyl-essigsäure** $C_{15}H_{28}O_2 = C_5H_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Octyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — Kp_2 : 166—169°. D_4^{25} : 0,9279. n_D^{25} : 1,4609. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

8. **1-Cyclopentyl-nonan-carbonsäure-(3), α -n-Hexyl- γ -cyclopentyl-buttersäure, n-Hexyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure** $C_{15}H_{28}O_2 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Aus n-Hexyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160° bis 180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{1,2}$: 157—161°. D_4^{25} : 0,9303. n_D^{25} : 1,4616. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

9. **1-Cyclopropyl-undecan-carbonsäure-(2), α -Cyclopropylmethyl-n-undecylsäure, α -n-Nonyl- β -cyclopropyl-propionsäure, n-Nonyl-cyclopropylmethyl-essigsäure** $C_{15}H_{28}O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Nonyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,3}$: 162—164°. D_4^{25} : 0,9105. n_D^{25} : 1,4545. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AB., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

10. **Pentadekanaphthensäure** $C_{15}H_{28}O_2 = C_{14}H_{27} \cdot CO_2H$ (vgl. H 40; E I 22). Zwei Präparate aus japanischen Erdölen zeigten a) Kp_2 : 194—196°; D_4^{25} : 0,9776; n_D^{25} : 1,4784 (aus Echigo-Nishiyama-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370). b) Kp_2 : 191—192°; D_4^{25} : 0,9941; n_D^{25} : 1,4848 (aus Akita-Kurokawa-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 756).

Methylester $C_{15}H_{30}O_2 = C_{14}H_{27} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (vgl. E I 22). Kp_{760} : 300—301°; Kp_2 : 155—157°; D_4^{25} : 0,9501; n_D^{25} : 1,4672 (aus der Säure a) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370). Kp_{760} : 296—297°; Kp_2 : 147—149°; D_4^{25} : 0,9659; n_D^{25} : 1,4728 (aus der Säure b) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 755).

13. Carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_2$.

1. **9-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(1), α -Cyclohexyl-caprinsäure, α -Cyclohexyl-decylsäure** $C_{16}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. B. Man behandelt 9-Cyclo-

hexyl-nonanol-(9)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (HIERA, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). — F: 52,5—53,5° (aus 70%igem Alkohol oder Petroläther umgelöst). — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. **1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(1), α -Cyclohexyl-caprinsäure, α -Cyclohexyl-decylsäure, n-Octyl-cyclohexyl-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Octyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der gebildeten Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 158—161°. D_4^{20} : 0,9298. n_D^{20} : 1,4642. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. **1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(2), α -Hexahydrobenzyl-pelargon-säure, n-Heptyl-hexahydrobenzyl-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 202—204°. D_4^{20} : 0,9393. n_D^{20} : 1,4632. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. **1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(3), n-Hexyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, n-Hexyl-hexahydro- β -phenäthyl-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 174—177°. D_4^{20} : 0,9283. n_D^{20} : 1,4628. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. **1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(4), α -n-Amyl- δ -cyclohexyl-n-valeriansäure, n-Amyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Aus n-Amyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 175° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 188—192°. D_4^{20} : 0,9266. n_D^{20} : 1,4634. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. **1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(5), α -Butyl- ϵ -cyclohexyl-n-capron-säure, Butyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Butyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 140° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 178—180°. D_4^{20} : 0,9300. n_D^{20} : 1,4631. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

7. **10-Cyclopentyl-decan-carbonsäure-(1), κ -Cyclopentyl-undecylsäure, 1-Cyclopentyl-undecansäure-(11), Dihydro-hydnocarpussäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$. B. Durch Hydrierung von Hydnocarpussäure bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2736) oder bei Gegenwart von kolloidem Platin + Palladium (DEAN, WRENSHALL, zitiert bei SH., A.). Man behandelt 10-Cyclopentyl-decanol-(9)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert in Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1088). Trennung von Dihydrochaulmoograsäure (S. 28) durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze aus 70—80%igem Alkohol: BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57 [1929], 133. — Krystalle (aus 70%igem Alkohol oder Petroläther). F: 64—65° (SH., A.), 63° bis 63,5° (korr.) (N., A.), 62,5° (korr.) (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 138). Ist bei 20° leicht löslich in 96%igem Alkohol; bei 0° lösen sich 2,221 g in 100 cm³; Löslichkeit in Petroläther bei 0° und 20°: B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Dihydrochaulmoograsäure (Eutektikum bei 51,4° [korr.] und ca. 60 Gew.-% Dihydro-hydno-carpussäure): B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 139.

Methylester $C_{17}H_{32}O_2 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Hydrierung von Hydno-carpussäure-methylester bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — Kp_{10} : 187—188°. D_4^{20} : 0,9057. n_D^{20} : 1,4523.

Glycerin-tris-dihydrohydnocarpoat, Tridihydrohydnocarplin $C_{51}H_{92}O_6 = (C_5H_9 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_3$. B. Durch Einw. von Glycerintribromhydrin auf das Bleisalz der Dihydrohydnocarpussäure in Xylol bei 170—180° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 144; C. 1929 II, 1093). — Nadeln (aus Aceton). F: 39,2° (korr.). Bei 0° lösen sich 0,252 g in 100 cm³ Aceton; bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Aceton, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol.

Dihydrohydnocarpussäure-amid $C_{16}H_{31}ON = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Umsetzung von Dihydrohydnocarpussäure mit Phosphortrichlorid in Ligroin und anschließend mit konz. Ammoniak (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1088). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114,5° bis 115,5° (korr.).

8. **1-Cyclopentyl-decan-carbonsäure-(1), α -Cyclopentyl-undecylsäure, n-Nonyl-cyclopentyl-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_5H_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Nonyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen

der gebildeten Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — F: 37—37,5° (unkorr.). $Kp_{1,4}$: 177—178°. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

9. **1-Cyclopentyl-decan-carbonsäure-(3), α -n-Heptyl- γ -cyclopentyl-buttersäure, n-Heptyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Heptyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-malonsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der gebildeten Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — Kp_3 : 167—169°. D_4^{20} : 0,9252. n_D^{20} : 1,4621. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

10. **1-Cyclopropyl-dodecan-carbonsäure-(2), α -Cyclopropylmethyl-laurinsäure, n-Decyl-cyclopropylmethyl-essigsäure** $C_{16}H_{30}O_2 =$
 $\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \end{array} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{3,7}$: 176—178°. D_4^{20} : 0,9064. n_D^{20} : 1,4553. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

14. Carbonsäuren $C_{17}H_{32}O_2$.

1. **10-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(1), κ -Cyclohexyl-undecylsäure, 1-Cyclohexyl-undecansäure-(11)** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$. B. Man behandelt 10-Cyclohexyl-decanol-(8)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert in Gegenwart von Platinosyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1092, 2392). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 53—59°. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. **1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(1), α -Cyclohexyl-undecylsäure, n-Nonyl-cyclohexyl-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Nonyl-cyclohexyl-malonsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3 : 167—171°. D_4^{20} : 0,9245. n_D^{20} : 1,4645. — Wirkung auf Bac. leprae: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. **1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(2), α -Hexahydrobenzyl-caprinsäure, n-Octyl-hexahydrobenzyl-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_4 : 186—190°. D_4^{20} : 0,9331. n_D^{20} : 1,4640. — Wirkung auf Bac. leprae: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. **1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(3), α -n-Heptyl- γ -cyclohexyl-buttersäure, n-Heptyl- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, n-Heptyl-hexahydro- β -phenäthyl-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (ADAMS, MITARB., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_3 : 182—185°. D_4^{20} : 0,9222. n_D^{20} : 1,4631. — Bactericide Wirkung: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

5. **1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(4), α -n-Hexyl- δ -cyclohexyl-n-valeriansäure, n-Hexyl- $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Aus n-Hexyl- $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, MITARB., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_8 : 208—211°. D_4^{20} : 0,9221. n_D^{20} : 1,4638. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. **1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(5), α -n-Amyl- ϵ -cyclohexyl-n-caprinsäure, α -n-Amyl- $[\delta$ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Aus n-Amyl- $[\delta$ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 90° (ADAMS, MITARB., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_8 : 207—209°. D_4^{20} : 0,9254. n_D^{20} : 1,4633. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

7. **1-Cyclopentyl-undecan-carbonsäure-(1), α -Cyclopentyl-laurinsäure, n-Decyl-cyclopentyl-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 = C_5H_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Decyl-cyclopentyl-malonsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — F: 34,5—36° (unkorr.). $Kp_{1,7}$: 189—190,5°. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

8. **1-Cyclopentyl-undecan-carbonsäure-(3), α -n-Octyl- γ -cyclopentyl-buttersäure, n-Octyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{1,8}$: 173—176°. D_4^{20} : 0,9210. n_D^{20} : 1,4629. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1264.

9. **1-Cyclopropyl-tridecan-carbonsäure-(2), α -Cyclopropylmethyl-tridecylsäure, n-Undecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure** $C_{17}H_{32}O_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — F: 27–28°. Kp_3 : 186–189°. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

15. Carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_2$.

1. **11-Cyclohexyl-undecan-carbonsäure-(1), λ -Cyclohexyl-laurinsäure, λ -Cyclohexyl-dodecylsäure** $C_{18}H_{34}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. B. Man behandelt 11-Cyclohexyl-undecanol-(9)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2–3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). — Krystalle (aus 75%igem Alkohol oder Petroläther). F: 61,5–62°. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. **1-Cyclohexyl-undecan-carbonsäure-(1), α -Cyclohexyl-laurinsäure, n-Decyl-cyclohexyl-essigsäure** $C_{18}H_{34}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Decyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 165–169°. D_4^{20} : 0,9224. n_D^{20} : 1,4649. — Bactericide Wirkung: A., STA., ST., *Am. Soc.* 50, 1475; STA., JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

3. **1-Cyclohexyl-undecan-carbonsäure-(3), α -n-Octyl- γ -cyclohexyl-buttersäure, n-Octyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, n-Octyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-essigsäure** $C_{18}H_{34}O_2 = C_8H_{17} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Aus n-Octyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure bei ca. 135° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_4 : 193–196°. D_4^{20} : 0,9193. n_D^{20} : 1,4640. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1264.

4. **1-Cyclohexyl-undecan-carbonsäure-(4), α -n-Heptyl- δ -cyclohexyl-n-valeriansäure, n-Heptyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure** $C_{18}H_{34}O_2 = C_7H_{15} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 199–203°. D_4^{20} : 0,9137. n_D^{20} : 1,4642. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. **1-Cyclohexyl-undecan-carbonsäure-(5), α -n-Hexyl- ε -cyclohexyl-capronsäure, n-Hexyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure** $C_{18}H_{34}O_2 = C_6H_{13} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Hexyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_1 : 187–189°. D_4^{20} : 0,9191. n_D^{20} : 1,4638. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. **12-Cyclopentyl-dodecan-carbonsäure-(1), μ -Cyclopentyl-tridecylsäure, Dihydrochaulmoograsäure** $C_{18}H_{34}O_2 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ (H 40). Zur Konstitution vgl. noch SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2733. — B. Durch Hydrierung von Chaulmoograsäure bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2–3 Atm. Druck (SH., A., *Am. Soc.* 47, 2736). Man behandelt 12-Cyclopentyl-dodecanol-(12)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert in Gegenwart von Platinoxid in Alkohol bei 2–3 Atm. Druck (NOLLER, A., *Am. Soc.* 48, 1088). — Trennung von Dihydrohydnocarpussäure (S. 26) durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze aus 70–80%igem Alkohol: BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57 [1929], 133. — F: 71,3° (korr.) (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 138). 100 cm³ 96%iger Alkohol lösen bei 0° 0,362, bei 20° 1,886 g; Löslichkeit in Petroläther bei 0° und 20°: B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Dihydrohydnocarpussäure (Eutektikum bei 51,4° [korr.] und ca. 40 Gew.-% Dihydrochaulmoograsäure): B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 139.

Dihydrochaulmoograsäure-methylester $C_{19}H_{38}O_2 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 40). B. Durch Hydrierung von Chaulmoograsäure-methylester bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2–3 Atm. Druck (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2736). — F: 27°. Kp_{10} : 204–205°. D_4^{20} : 0,9018. n_D^{20} : 1,4536.

Glycerin- α,α' -bis-dihydrochaulmoogroat, α,α' -Di-dihydrochaulmoogrin $C_{29}H_{58}O_6 = (C_5H_9 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot OH$. B. Durch Einw. von α -Dichlorhydrin auf das Bleisalz der Dihydrochaulmoograsäure in Xylol bei 160–170° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 145; C. 1929 II, 1093). — Blättchen. F: 60,7° (korr.).

Glycerin-bis-dihydrohydnocarpoat-dihydrochaulmoogroat, Dihydrochaulmoogro-bis-dihydrohydnocarpin $C_{33}H_{66}O_8 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot C_5H_9) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot$

$[\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_9$ oder $(\text{C}_6\text{H}_9 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{C}_6\text{H}_9$. B. Bei der Hydrierung von Chaulmoograöl bei Gegenwart von kolloidem Palladium bei 160–170° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 116, 134; C. 1929 II, 1092). — F: 30,7° (korr.). Leicht löslich in Aceton bei 20°; bei 0° lösen sich 0,543 g in 100 cm³ (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146).

Glycerin - dihydrohydnocarpoat - bis - dihydrochaulmoogroat, Dihydrohydnocarpo-bis-dihydrochaulmoogrin $\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_9 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{C}_6\text{H}_9) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{C}_6\text{H}_9$ oder $(\text{C}_6\text{H}_9 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_9$. B. Bei der Hydrierung von Chaulmoograöl bei Gegenwart von kolloidem Palladium (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 116, 138; C. 1929 II, 1092). — F: 42,2° (korr.). Bei 20° leicht löslich in Aceton (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146).

Glycerin - tris - dihydrochaulmoogroat, Tris - dihydrochaulmoogrin $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 = (\text{C}_6\text{H}_9 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_3 \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{C}_6\text{H}_9$. B. Durch Einw. von Glycerintribromhydrin auf das Bleisalz der Dihydrochaulmoograsäure in Xylol bei 170–190° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 143; C. 1929 II, 1093). — Nadeln (aus Aceton). F: 51,0° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; in 100 cm³ Aceton lösen sich bei 0° 0,0081, bei 20° 0,273 g.

Dihydrochaulmoograsäure - amid $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_9 \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. B. Durch Umsetzung von Dihydrochaulmoograsäure mit Phosphortrichlorid in Ligroin und mit konz. Ammoniak (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1088). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105–106° (korr.).

μ - [2 - Brom - cyclopentyl] - tridecylsäure, Bromdihydrochaulmoograsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Br} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ (H 40). Krystalle (aus 80%igem Methanol). F: 37–38° (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge überwiegend Isochaulmoograsäure (S. 58) und geringe Mengen d-Chaulmoograsäure.

Äthylester $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_9\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 40). Ein nicht besonders gereinigtes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20} = +7,1^\circ$ (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge fast ausschließlich Isochaulmoograsäure.

7. **1 - Cyclopentyl - dodecan - carbonsäure - (1), α - Cyclopentyl - tridecylsäure, n - Undecyl - cyclopentyl - essigsäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Verseifung von n-Undecyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160–180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — F: 43,5–45,5° (unkorr.). $\text{Kp}_{1,3}$: 193–197°. — Wirkung auf *Bac. leprae*: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

8. **1 - Cyclopropyl - tetradecan - carbonsäure - (2), α - Cyclopropylmethyl - myristinsäure, n - Dodecyl - cyclopropylmethyl - essigsäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — F: 29–30°. Kp_3 : 191–195°. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

16. Carbonsäuren $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

1. **12 - Cyclohexyl - dodecan - carbonsäure - (1), μ - Cyclohexyl - tridecylsäure** $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Man behandelt 12-Cyclohexyl-dodecanol-(12)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol unter 2–3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1092, 2392). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 63–64°. — Wirkt nur schwach bactericid (H., A., *Am. Soc.* 48, 2387).

2. **1 - Cyclohexyl - dodecan - carbonsäure - (1), α - Cyclohexyl - tridecylsäure, n - Undecyl - cyclohexyl - essigsäure** $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CH}_3$. B. Analog n-Undecyl-cyclopentyl-essigsäure (s. o.) (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 173–177°. D_4^{25} : 0,9166. n_D^{25} : 1,4650. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

17. Carbonsäuren $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$.

1. **1 - Cyclohexyl - tridecan - carbonsäure - (1), α - Cyclohexyl - myristinsäure, α - n - Dodecyl - cyclohexyl - essigsäure** $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CH}_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2 : 187–191°. D_4^{25} : 0,9129. n_D^{25} : 1,4653. — Wirkung auf *Bac. leprae*: A., St., St., *Am. Soc.* 50, 1475.

2. 1 - Cyclopropyl - hexadecan - carbonsäure - (2), α - Cyclopropylmethyl - palmitinsäure; n - Tetradecyl - cyclopropylmethyl - essigsäure $C_{30}H_{58}O_2 =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — F: 35—37°. $K_{p1,3}$: 176—179°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983. [BÄRMANN]

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_6H_8O_2$.

Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_2 =$ $H_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} \cdot C \cdot CO_2H$ (H 41; E I 22).

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol bei Zimmer-temperatur Cyclopentancarbonsäure und wenig Cyclopentancarbonsäure-methylester (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1131).

Äthylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Diäthylanilin auf 200° (SIRCAR, *Soc.* 1927, 1255). — K_{p25} : 92°. — Liefert bei der Einw. von Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, Cyclopentan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(2)-diäthylester.

2. Carbonsäuren $C_7H_{10}O_2$.

1. Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäure $C_7H_{10}O_2 =$ $H_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \cdot C \cdot CO_2H$ (H 41; E I 22). B. Durch Destillation von 1-Anilino-cyclohexan-carbonsäure-(1) (BETTS, MUSPRATT, PLANT, *Soc.* 1927, 1312) oder von 1-p-Toluidino-cyclohexan-carbonsäure-(1) (BETTS, PL., *Soc.* 1928, 2071). Bei der Kalischmelze von 3-Methyl- Δ^1 -tetrahydrophthalid (BERLINGOZZI, MAZZA, *G.* 56, 96), von 3-Butyl- Δ^1 -tetrahydrophthalid (BERL., LUPO, *G.* 57, 263) und von 3-Phenyl- Δ^1 -tetrahydrophthalid (BERL., *G.* 57, 267) bei 280°. — F: 36—37° (VAVON, JAKES, *C. r.* 183, 300; *Bl.* [4] 41, 91). K_{p68} : 238—240° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* 1926 I, 81). D_4^{25} : 1,0717; n_D^{25} : 1,4858; $n_{D,56}^{25}$: 1,4902; n_D^{25} : 1,4988; n_D^{25} : 1,5070 (v. AUWERS, *A.* 482, 97). — Bei der Hydrierung von Gemischen mit Cyclohexen in Gegenwart von Platinschwarz in Äther wird Cyclohexen zuerst hydriert (V., J.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 121.

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_6H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 41; E I 22). B. Beim Behandeln von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Phosphoroxchlorid (v. AUWERS, *A.* 482, 97). — K_{p13} : 91—93° (HELPER, *Helv.* 9, 816); K_{p12} : 84—86° (v. AU.). D_4^{25} : 1,0032; n_D^{25} : 1,4679; $n_{D,56}^{25}$: 1,4717; n_D^{25} : 1,4788; n_D^{25} : 1,4856 (v. AU.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriummalonester in absol. Alkohol Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2)-triäthylester (H.). Gibt bei der Kondensation mit Natriumcyanessigester und nachfolgendem 18-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2); bei kürzerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht ein Gemisch von cis- und trans-Säure (SIRCAR, *Soc.* 1927, 1255).

Amid $C_7H_{11}ON = C_6H_9 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 41). Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol unter Kühlung Cyclohexanon (RINKES, *R.* 45, 823).

Nitril, 1-Cyan-cyclohexen-(1), Δ^1 -Cyclohexenylcyanid $C_7H_9N = C_6H_9 \cdot CN$. B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf Cyclohexanoncyanhydrin in Benzol erst in der Kälte, zuletzt bei Siedetemperatur (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* 9, 402). — Nicht ganz rein erhalten. K_{p12} : 81°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol Hexahydrobenzylamin und andere Produkte.

2. Cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1), Δ^2 -Tetrahydrobenzoesäure $C_7H_{10}O_2 =$ $H_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 41). K_{p30} : 130—132° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* 1926 I, 81). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 885,6 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* H, 1607). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 121.

3. **Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^2 -Tetrahydrobenzoesäure** $C_7H_{10}O_2 =$
 $HC \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 42; E I 22).

E I 22, Z. 6 v. u. statt „Alkohol“ lies „Äther“.

4. **Cyclopenten-(1)-essigsäure-(1), Δ^1 -Cyclopentenylessigsäure** $C_7H_{10}O_2 =$
 $H_2C \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 42; E I 22). B. Beim Kochen von Cyclopentylidenessigsäure mit 60%iger Kalilauge (KON, LINSTAD, Soc. 127, 621; GOLDBERG, L., Soc. 1928, 2357). Beim Erhitzen von Cyclopentylidenmalonsäure unter vermindertem Druck (DICKINS, HUGH, KON, Soc. 1929, 576). Neben anderen Produkten durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1) und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Ameisensäure (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1547). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen eines Gemisches aus cis- und trans- α -Brom- β -tetramethylen-butyrolacton- γ -carbonsäureäthylester mit 25%iger wäßriger Kalilauge (BECKER, THORPE, Soc. 117, 1582 Anm., 1585). — F: 51° bis 52° (K., N.), 52° (G., L.; B., TH.). — Lagert sich beim Kochen mit 30%iger Kalilauge bis zu einem bei 86% Δ^1 -Cyclopentenylessigsäure liegenden Gleichgewicht in Cyclopentylidenessigsäure um (G., L., Soc. 1928, 2359).

Δ^1 -Cyclopentylacetylchlorid $C_7H_9OCl = C_5H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$. B. s. im vorangehenden Art. — Aus Δ^1 -Cyclopentenylessigsäure hergestellte Präparate zeigten K_{p15} : 82° (DICKINS, HUGH, KON, Soc. 1929, 576); K_{p25} : 75° (K., LINSTAD, Soc. 127, 820). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung ein Gemisch von Cyclopentylidenaceton und Δ^1 -Cyclopentenyl-aceton (K., L.; D., H., K.); analog zusammengesetzte Produkte entstehen bei der Umsetzung mit Äthylzinkjodid, Äthylmagnesiumjodid oder Zinkdiäthyl (D., H., K.). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Zinkchlorid in Toluol unter Kühlung entsteht ω -[Δ^1 -Cyclopentenyl]-acetophenon (FARROW, KON, Soc. 1926, 2136).

Δ^2 -Cyclopentylacetonitril $C_7H_9N = C_5H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ (E I 23). B. Aus dem Amid (H 43) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2145, 2151). — K_{p35} : 99°; D_4^{25} : 0,9394; n_D^{25} : 1,4681 (BIRCH, KON, Soc. 123, 2446). K_{p15} : 91—92°; D_4^{25} : 0,9395; n_D^{25} : 1,4683 (KA., L.). — Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natrium-äthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei 6% Δ^1 -Cyclopentylacetonitril liegenden Gleichgewicht in Cyclopentylidenacetonitril um (KA., L.). Liefert beim Erwärmen mit Natriumcyanacetamid in Alkohol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure

2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-3-cyan-piperidin

$$H_2C \cdot \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$$
 (Syst. Nr. 3367)
 (B., KON). Bei der Kondensation mit Piperonal in Natriumäthylat-Lösung entsteht Δ^1 -Cyclopentenyl-piperonyliden-acetonitril (B., KON).

5. **Cyclopenten-(2)-essigsäure-(1), Δ^2 -Cyclopentenylessigsäure** $C_7H_{10}O_2 =$
 $HC \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 42). B. Beim Erhitzen von Δ^2 -Cyclopentenylmalonsäure über den Schmelzpunkt (NOLLER, ADAMS, Am. Soc. 48, 2447). — K_{p3} : 94—95° (korr.); D_4^{20} : 1,0519; n_D^{20} : 1,4682 (N., A.). — Beim Behandeln mit Schwefelsäure entsteht neben harzigen Produkten das Lacton der Cyclopentanol-(2)-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 2460) (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 64).

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_5H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$. K_{p15} : 85—86° (korr.) (NOLLER, ADAMS, Am. Soc. 48, 2447). D_4^{20} : 0,9659. n_D^{20} : 1,4480. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-äthylalkohol.

6. **Cyclopentylidenessigsäure** $C_7H_{10}O_2 =$
 $H_2C \cdot \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (E I 23). F: 63° bis 64° (KON, LINSTAD, Soc. 127, 621), 64° (GOLDBERG, LINSTAD, Soc. 1928, 2356). K_{p15} : 133° (G., L.). — Lagert sich beim Kochen mit 30%iger Kalilauge bis zu einem bei ca. 14% Cyclopentylidenessigsäure liegenden Gleichgewicht in Δ^1 -Cyclopentenylessigsäure um (G., L., Soc. 1928, 2357, 2359; vgl. K., L.).

Cyclopentylidenacetylchlorid $C_7H_9OCl = C_5H_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{COCl}$. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1) (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1547). — K_{p15} : 69° (KON, LINSTAD, Soc. 127, 820). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung Δ^1 -Cyclopentenyl-aceton und Cyclopentylidenaceton (K., L.; vgl. DICKINS, HUGH, KON, Soc. 1929, 573, 577, 578). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Zinkchlorid in Äther + Toluol unter Kühlung entsteht ω -[Δ^1 -Cyclopentenyl]-acetophenon (FARROW, KON, Soc. 1926, 2136).

Cyclopentylidenacetamid $C_7H_{11}ON = C_5H_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. F: 138° (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2151).

Cyclopentylidenacetonitril $C_7H_9N = C_5H_8:CH:CN$. *B.* Durch Einw. von Phosphor-pentachlorid auf Cyclopentylidenacetamid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTAD, *Soc.* 1929, 2151). — $K_{p_{24}}$: 97—98°. D_4^{25} : 0,9427. n_D^{25} : 1,4805. — Liefert bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung Cyclopentanon. Wandelt sich bei Einw. von 1 n-Natrium-äthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 94% Cyclopentylidenacetonitril liegenden Gleichgewicht in Δ^1 -Cyclopentenyl-acetonitril um.

7. **2-Isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)** $C_7H_{10}O_2 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH} \cdot C(CH_3):CH_2 \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array}$.

B. Man erwärmt 2 Mol Isopren mit 1 Mol Diazoessigester im Rohr 3 Tage auf 50—60°, dann weitere 6 Tage auf 100° und verseift den entstandenen Ester ($K_{p_{20}}$: 75—80°) mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 402). — Öl. $K_{p_{12}}$: 115—119°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Ist sehr autoxydabel. Gibt bei der Ozonspaltung in Chloroform-Lösung 2-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) und Formaldehyd. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Wärme trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1,2).

Chlorid $C_7H_9OCl = CH_2:C(CH_3) \cdot C_3H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 402). — $K_{p_{13}}$: 62—64°. — Gibt mit Pyrethrolon einen insecticid wirkenden Ester.

3. Carbonsäuren $C_8H_{12}O_2$.

1. **Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1), Δ^1 -Cyclohexenylessigsäure** $C_8H_{12}O_2 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 46; E I 23). *B.* Beim Erhitzen von Δ^1 -Cyclohexenylmalon-säure über 150° (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2733). — Tafeln. *F*: 36—38° (LINSTEAD, *Soc.* 1927, 357), 36—37° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* 1926 I, 80). $K_{p_{22}}$: 152° (L.); $K_{p_{12}}$: 140° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 59); $K_{p_{11}}$: 137—138° (korr.) (BH., S.). Ver-brennungswärme bei konstantem Volumen: 1044,6 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst.* H, 1607). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°: L., *Soc.* 1927, 358. Liefert bei Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung in Natriumdicarbonat-Lösung das Lacton der 1-Jod-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1); die Reaktion kann zur annähernden Be-stimmung neben Cyclohexylidenessigsäure dienen (LINSTEAD, MAY, *Soc.* 1927, 2573). Geht beim Behandeln mit Schwefelsäure in das Lacton der Cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1) über (v. B., M.). Lagert sich unter dem Einfluß von etwa 10—60% iger Kalilauge bei ca. 85—115° zu 12% in Cyclo-hexylidenessigsäure um; Geschwindigkeit dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen: L., *Soc.* 1927, 365, 2582, 2583. Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 118.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 23). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Cyclo-hexylidenessigsäureäthylester mit Kaliumdisulfat und etwas Wasser auf 160° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* 123, 1372). Durch Einw. von Alkohol auf Δ^1 -Cyclohexenylacetylchlorid (BL., K., No., *Soc.* 123, 1372). — $K_{p_{28}}$: 113—114°; $K_{p_{12}}$: 98° (KON, LINSTAD, *Soc.* 1929, 1278); $K_{p_{18}}$: 104° (BL., K., No.); $K_{p_{14}}$: 95° (LINSTEAD, MAY, *Soc.* 1927, 2572). D_4^{25} : 0,9814; n_D^{25} : 1,4641 (BL., K., No.); D_4^{20} : 0,9785; n_D^{20} : 1,4639; n_D^{20} : 1,4621 (K., L.). — Gibt mit Brom in Chloroform bei 0° 1,2-Dibrom-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester (BAKER, *Soc.* 127, 988). Lagert sich bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 25° zu 38% in Cyclohexylidenessig-säureäthylester um (K., L., *Soc.* 1929, 1279); als Nebenprodukte bilden sich Cyclohexyliden-essigsäure, Δ^1 -Cyclohexenyl-essigsäure und etwas 1(?)-Äthoxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthyl-ester (K., L., *Soc.* 1929, 1279); Geschwindigkeit der Umlagerung bei 25°: K., L. Über Umlagerung durch Natriumäthylat bei 60° vgl. L., M., *Soc.* 1927, 2579. Bei der Verseifung mit kalter wäßriger oder alkalischer Alkalilauge beliebiger Konzentration oder bei 8-stdg. Kochen mit 10% iger wäßriger Alkalilauge tritt keine Verschiebung der Doppelbindung ein (L., *Soc.* 1927, 2585).

Δ^1 -Cyclohexenylacetylchlorid $C_8H_{11}OCl = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (E I 24). *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1), neben anderen Produkten (KON, NARA-YANAN, *Soc.* 1927, 1548). — $K_{p_{20}}$: 109° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* 123, 1371); $K_{p_{17}}$: 92—93° (FARROW, KON, *Soc.* 1926, 2133). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol + Äther unter Kühlung Δ^1 -Cyclohexenylaceton (DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* 1928, 1636; vgl. B., K., N.). Reagiert analog mit Äthylzinkjodid (D., H., K.). Bei der Einw. von Phenylmagnesium-bromid und Zinkchlorid in Äther + Toluol unter Eiskühlung entsteht als Hauptprodukt ω -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-acetophenon; bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid allein in eis-kaltem Äther entsteht ein bei 200—220° (20 mm) siedendes Öl als Hauptprodukt neben wenig ω -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-acetophenon (FARROW, KON, *Soc.* 1926, 2133).

Δ^1 -Cyclohexenylacetonitril $C_8H_{11}N = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 46; E I 24). *B.* Beim Behandeln von Δ^1 -Cyclohexenyl-acetamid (H 46) mit Phosphor-pentachlorid in Phosphoroxychlorid (KAN-DIAH, LINSTAD, *Soc.* 1929, 2146). — $K_{p_{22}}$: 105° (K.A., L.); $K_{p_{27}}$: 112° (BIRCH, KON, *Soc.*

128, 2444). An verschiedenen Präparaten wurde gefunden: D_4^{14} : 0,9473; n_D^{21} : 1,4787; D_4^{16} : 0,9490; n_D^{16} : 1,4790 (B., KON); D_4^{16} : 0,9533; n_D^{16} : 1,4843 (KA., L.). — Liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge 100%iger Schwefelsäure auf 100° Δ^1 -Cyclohexenylacetamid (KA., L.). Wandelt sich bei Einw. von 1n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 5% Δ^1 -Cyclohexenylacetonitril liegenden Gleichgewicht in Cyclohexylidenacetonitril um; Geschwindigkeit dieser Umwandlung: KA., L., *Soc.* 1929, 2147. Gibt bei der Einw. von Methyljodid in Natriummethylat-Lösung ein nicht rein erhaltenes Methylderivat ($K_{p_{26}}$: 118°; D_4^{16} : 0,9453; n_D^{16} : 1,4903) (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2445). Liefert mit Natrium-cyanacetamid in siedendem Alkohol 2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin (Syst. Nr. 3367) und eine Verbindung $C_{14}H_{18}O_2N_4$ (Prismen aus Alkohol; F: 207°; löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe), die bei der Hydrolyse mit 60%iger Schwefelsäure in Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) übergeht (B., KON). Liefert beim Behandeln mit Piperonal und etwas Natriumäthylat-Lösung Δ^1 -Cyclohexenyl-piperonyliden-acetonitril (B., KON).

2-Brom-cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{15}O_2Br =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot CBr \\ \text{CH}_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Entstand bei Versuchen zur Umsetzung von 1.2-Dibrom-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester mit Malonester in siedender Natriumäthylat-Lösung (BAKER, *Soc.* 127, 988). — K_p : 128—135°. — Liefert bei der Kondensation mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-malonsäure-(2)-triäthylester.

2. Cyclohexen-(2)-essigsäure-(1), Δ^2 -Cyclohexenylessigsäure $C_8H_{12}O_2 =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 46). K_p : 125—127° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 103; *C.* 1926 I, 82). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 125.

3. Cyclohexylidenessigsäure $C_8H_{12}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 46; E I

24). B. Bei der Kondensation von Cyclohexanon mit Malonsäure in Pyridin, zuletzt bei 100° (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 301; *C.* 1925 II, 1852). — F: 91,5—92° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* 1926 I, 81). $K_{p_{22}}$: 159—160° (LINSTEAD, *Soc.* 1927, 357). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1041,8 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst. H.* 1607). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°: L., *Soc.* 1927, 358. Über das Gleichgewicht mit Δ^1 -Cyclohexenylessigsäure in Gegenwart von Kalilauge (L., *Soc.* 1927, 365, 2582; v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 59) s. S. 32 bei Δ^1 -Cyclohexenylessigsäure. Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 119. — Natriumsalz $NaC_8H_{11}O_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 276° (Zers.) (L., *Soc.* 1926, 370—371). Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methanol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Xylol nicht verändert.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_{10} \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 24). B. Aus der Säure und alkoh. Salzsäure (KON, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 1278) oder aus dem Chlorid und Alkohol (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* 123, 1372; K., L.). — An verschiedenen Präparaten wurde gefunden $K_{p_{12}}$: 110°; D_4^{16} : 0,9850; n_D^{16} : 1,4785 (B., N.); $K_{p_{13}}$: 108°; $K_{p_{14}}$: 114,5—115,5°; $K_{p_{16}}$: 112—114°; D_4^{16} : 0,9829 bis 0,9877; n_D^{16} : 1,4789—1,4799 (K., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1366,7 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst. H.* 1611). — Über das Gleichgewicht mit Δ^1 -Cyclohexenylessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (LINSTEAD, MAY, *Soc.* 1927, 2579; K., L., *Soc.* 1929, 1279) s. bei diesem, S. 32. Umlagerung in Δ^1 -Cyclohexenylessigsäure-äthylester erfolgt auch beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat und etwas Wasser auf 160° (B., K., N., *Soc.* 123, 1372), während bei der Verseifung mit kalter wässriger oder alkoholischer Alkalilauge beliebiger Konzentration oder 8-stdg. Kochen mit 10%iger wässriger Alkalilauge keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt (L., *Soc.* 1927, 2585). Liefert beim Behandeln mit Natrium-cyanessigester in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender 50%iger Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1208).

Cyclohexylidenacetylchlorid $C_8H_{11}OCl = C_6H_{10} \cdot CH \cdot COCl$. B. Beim Erwärmen von Cyclohexylidenessigsäure mit Thionylchlorid (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* 123, 1370). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1), neben anderen Produkten (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1548). — $K_{p_{13}}$: 104° (FARROW, KON, *Soc.* 1926, 2133; vgl. B., K., No.); $K_{p_{11}}$: 104° (LINSTEAD, MAY, *Soc.* 1926, 2572). — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Zinkchlorid in Äther + Toluol unter Eiskühlung ω -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-acetophenon; bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid allein in eiskaltem Äther erhält man ein bei 200° bis 220° (20 mm) siedendes Öl und geringe Mengen ω -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-acetophenon (F., K.). Gibt bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid oder Äthylzinkjodid in Benzol + Äther unter

¹⁾ Vermutlich Druckfehler im Original an Stelle von D_4^{16} .

Kühlung und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis unter Durchleiten von Kohlendioxyd Cyclohexyldenacetone bzw. α -Methyl- α' -cyclohexylden-aceton sowie geringe Mengen Cyclohexyldenessigsäureäthylester (DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* 1928, 1633, 1634, 1636; vgl. B., K., No.).

Cyclohexyldenacetonitril $C_6H_{11}N = C_6H_{10} : CH \cdot CN$. *B.* Durch Behandlung von Cyclohexyldenacetamid (H 46) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTAD, *Soc.* 1929, 2146). — Kp_{22} : 107—108°. D_4^{25} : 0,9483. n_D^{25} : 1,4928. — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung Cyclohexanon. Lagert sich bei der Einw. von 1n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 5% Δ^1 -Cyclohexenyl-acetonitril liegenden Gleichgewicht in dieses um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: K., L. Liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge 100%iger Schwefelsäure auf 100° Cyclohexyldenacetamid. Gibt mit Natrium-cyanacetamid in siedendem Alkohol 2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin (Syst. Nr. 3367). Liefert beim Behandeln mit Piperonal und etwas Natriumäthylat-Lösung Δ^1 -Cyclohexenyl-piperonyliden-acetonitril.

4. 2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), 2-Methyl- Δ^1 -tetrahydrobenzoesäure, Δ^1 -Tetrahydro-o-toluylsäure $C_8H_{12}O_2 =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot C(CH_3) \\ \text{CH}_2 \text{---} CH_2 \end{array} > C \cdot CO_2H$ (H 47; E I 24). *B.* Beim Kochen von 4.5.6.7-Tetrahydro-phthalid mit gelbem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (MAZZA, CREMONA, *G.* 57, 321). — Für das so erhaltene Präparat wird Schmelzpunkt 80° angegeben.

5. 1-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(2), 2-Methyl- Δ^6 -tetrahydrobenzoesäure, Δ^6 -Tetrahydro-o-toluylsäure $C_8H_{12}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot CH(CH_3) \\ \text{CH}_2 \text{---} CH \end{array} > C \cdot CO_2H$.

B. Beim Kochen von Δ^7 -Tetrahydrophthalid mit gelbem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (MAZZA, DI MASE, *G.* 57, 308). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 79—80°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat α -Methyl-adipinsäure.

6. 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1), 2-Methyl- Δ^4 -tetrahydrobenzoesäure, Δ^4 -Tetrahydro-o-toluylsäure $C_8H_{12}O_2 = HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot CH(CH_3) \\ \text{CH} \text{---} CH_2 \end{array} > CH \cdot CO_2H$

(vgl. H 47, Nr. 9; E I 25). *B.* Beim Erhitzen von Crotonsäure mit Butadien-(1.3) im Rohr auf 150—170° (DIELS, ALDER, *A.* 470, 90). — Krystalle. *F.*: 68°. — Liefert bei der Hydrierung mit kolloidalem Palladium in Sodalösung trans-Hexahydro-o-toluylsäure (*F.*: 52°).

7. 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3), 3-Methyl- Δ^6 -tetrahydrobenzoesäure, Δ^6 -Tetrahydro-m-toluylsäure $C_8H_{12}O_2 =$

$HC \begin{array}{c} \text{CH}(CH_3) \cdot CH_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} CH \end{array} > C \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 48; E I 27). D_4^{25} : 1,0085; n_D^{25} : 1,4728; $n_{D,50}^{25}$: 1,4763; n_D^{50} : 1,4850 (v. AUWERS, *A.* 432, 98).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 48; E I 27). Kp_{10} : 115° (v. AUWERS, *A.* 432, 98). D_4^{25} : 0,9762; n_D^{25} : 1,4641; $n_{D,50}^{25}$: 1,4675; n_D^{50} : 1,4747; $n_D^{18,5}$: 1,4813 (aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure); $D_4^{17,5}$: 0,9780; $n_D^{17,5}$: 1,4655; $n_{D,50}^{17,5}$: 1,4687; $n_D^{17,5}$: 1,4762; $n_D^{17,5}$: 1,4826 (aus dem Silbersalz und Äthyljodid).

8. 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), 4-Methyl- Δ^1 -tetrahydrobenzoesäure, Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot CH \\ \text{CH}_2 \text{---} CH_2 \end{array} > C \cdot CO_2H$.

Inaktive Form (H 48). *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-1-cyan-cyclohexanol-(2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] 110, 112). Durch Destillation von 1-Anilino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (BETTS, PLANT, *Soc.* 1928, 2073).

9. Cyclopenten-(1)-[α -propionsäure]-(1), α -[Δ^1 -Cyclopentenyl]-propionsäure, Methyl- Δ^1 -cyclopentenyl-essigsäure $C_8H_{12}O_2 =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2604). — Öl. Kp_{28} : 150°. D_4^{25} : 1,0510. n_D^{25} : 1,4792. — $AgC_8H_{11}O_2$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α -[Δ^1 -Cyclopentenyl]-isobornsteinsäurediäthylester mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung bei 35° (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2732). Durch Einw. der berechneten Menge Phosphoroxychlorid auf Cyclopentanol-(1)-[α -propionsäure]-(1)-äthylester in Benzol (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2604). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{30} : 108—110°; D_4^{25} : 0,9667; n_D^{25} : 1,4583 (B.).

Chlorid $C_8H_{11}OCl = C_6H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. $K_{p_{20}}$: 86—88° (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2604). — Liefert bei der Einw. von Methylzinkjodid α -Methyl- α -[Δ^1 -cyclopentenyl]-aceton.

10. **α -Cyclopentyliden-propionsäure, Methyl-cyclopentyliden-essigsäure**
 $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > C : C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 49; E I 28). *B.* Beim Kochen von Cyclopentanol-(1)-[α -propionsäure]-(1) mit Acetanhydrid (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2603). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.*: 108—109°.

Chlorid $C_8H_{11}OCl = C_6H_8 : C(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2603). — Flüssigkeit. $K_{p_{30}}$: 123°. — Liefert bei der Einw. von Methylzinkjodid α -Methyl- α -cyclopentyliden-aceton.

Nitril $C_8H_{11}N = C_6H_8 : C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α -[Δ^1 -Cyclopentenyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester bei 35° (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2447). — $K_{p_{63}}$: 131° (Bl., K.). D_4^{20} : 0,9247; n_D^{20} : 1,4762 (Bl., K.). — Liefert bei der Ozonspaltung in feuchtem Chloroform Cyclopentanon (Bl., K.). Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther: KON, LINSTEAD, *Soc.* 127, 821; vgl. dagegen BARDHAN, *Soc.* 1928, 2604; KON, THAKUR, *Soc.* 1930, 2230.

11. **2-Methyl-3-propenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)** $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot HC \begin{matrix} \diagup \\ CH_3 \cdot HC \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei 2-tägigem Erwärmen von Hexadien-(2.4) mit Diazoessigester im Rohr auf 50° und anschließend auf 100° und nachfolgendem Verseifen des entstandenen Esters (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 401). — Flüssigkeit. K_p : 126°. — Liefert bei der Ozonspaltung Acetaldehyd und eine Säure vom Schmelzpunkt 166° bis 167°.

Chlorid $C_8H_{11}OCl = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_3H_3(CH_3) \cdot COCl$. K_{p_9} : 86° (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 401). — Gibt mit Pyrethron einen für Insekten fast ungiftigen Ester.

12. **1-Methyl-1-isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)** $C_8H_{12}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \diagup \\ CH \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) mit Diazoessigester im Rohr auf 103° und Verseifen des entstandenen Esters (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 400). — $K_{p_{15}}$: 122—123°.

Chlorid $C_8H_{11}OCl = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_3H_3(CH_3) \cdot COCl$. $K_{p_{11}}$: 90° (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 401). — Gibt mit Pyrethron einen insecticid wirkenden Ester.

13. **Bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7), Norcaran-carbonsäure-(7)**
 $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C-CH_2-CH \\ | \\ H_2C-CH_2-CH \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoholischer oder wäBrig-alkoholischer Kalilauge (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 102; *C.* 1926 I, 81; EBEL, BRUNNER, MANGELLI, *Helv.* 12, 24). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol), Prismen oder Tafeln (aus verd. Methanol). *F.*: 97,5—98° (korr.) (BH., S.), 97° (E., B., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (E., B., M.). — Beständig gegen Brom und gegen soda-alkalische Permanganat-Lösung (E., B., M.). Liefert bei der Destillation mit Bariumoxyd und Zinkoxyd ein Gemisch aus Norcaran und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{12} (E., B., M.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 117. — Die Erdalkalisalze und die meisten Schwermetallsalze sind in Wasser unlöslich (E., B., M.).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (EBEL, BRUNNER, MANGELLI, *Helv.* 12, 24). — *B.* Aus Cyclohexen und Diazoessigester beim Erhitzen im Rohr auf 130—135° (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* 1926 I, 81) oder neben wenig Maleinsäure-diäthylester beim Erwärmen mit Kupferpulver auf 88° (E., B., M., *Helv.* 12, 23). — Angenehm riechendes Öl. $K_{p_{18}}$: 109—110°; $K_{p_{10}}$: 102° (E., B., M.); $K_{p_{11}}$: 112—115° (BH., S.). Verursacht nach einiger Zeit leichten Hustenreiz (E., B., M.).

14. **Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), 2.5-Methylen-hexahydrobenzoesäure** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.
 $\begin{matrix} H_2C-CH-CH \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH-CH_2 \end{matrix}$
B. Durch Hydrierung von 2.5-Methylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Sodalösung (DIELS, ALDER, *A.* 460, 118). — Krystalle (aus Acetonitril). *F.*: 62—63°. $K_{p_{13}}$: 125—127°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. Carbonsäuren $C_9H_{14}O_2$.1. *Cycloocten-(1)-carbonsäure-(1)* $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C \cdot CO_2H$.

Nitril, 1-Cyan-cycloocten-(1), Δ^1 -Cyclooctenylcyanid $C_9H_{13}N = C_8H_{13} \cdot CN$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus einer äther. Lösung von Cyclooctanon und überschüssiger wäßriger Kaliumcyanid-Lösung unter Rühren bei 0° mit konz. Salzsäure und behandelt das entstandene Cyclooctanoncyanhydrin mit Thionylchlorid in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* 9, 404). — Nicht rein erhalten. Kp_{12} : 100—115°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Aminomethyl-cyclooctan.

2. *Cyclohepten-(1)-essigsäure-(1), Δ^1 -Cycloheptenylessigsäure* $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Cycloheptylidenessigsäure beim Kochen von Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1) mit überschüssiger 10%iger Schwefelsäure; man trennt von Cycloheptylidenessigsäure durch fraktionierte Veresterung mit alkoh. Salzsäure, wobei Cycloheptylidenessigsäure unverestert bleibt, und verseift den Äthylester mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (KON, MAY, *Soc.* 1927, 1555; HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* 1929, 1438). — Kp_{17} : 153°; Kp_{25} : 107° (H., K., M.). D_4^{15} : 1,0115; n_D^{15} : 1,4882 (H., K., M.). — Liefert mit Brom in Eisessig 1,2-Dibrom-cycloheptan-essigsäure-(1) (K., MAY). Lagert sich beim Kochen mit Kalilauge bis zu einem bei ca. 75% Δ^1 -Cycloheptenylessigsäure liegenden Gleichgewicht in Cycloheptylidenessigsäure um (K., MAY; H., K., M.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_7H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{18} : 104—107° (HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* 1929, 1438). D_4^{15} : 0,9717; n_D^{15} : 1,4469 (H., K., M.).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_7H_{11} \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{13} : 100—104° (HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* 1929, 1438).

3. *Cycloheptylidenessigsäure* $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C : CH \cdot CO_2H$ (vgl. H 50;

E I 28). Das H 50 beschriebene Präparat von WALLACH, VAN BRECK-VOLLENHOVEN (*A.* 314, 157) und WALLACH (*A.* 345, 147) war ein Gemisch aus 1 Tl. Cycloheptylidenessigsäure und ca. 3 Tln. Δ^1 -Cycloheptenylessigsäure (KON, MAY, *Soc.* 1927, 1555). — *B.* Cycloheptylidenessigsäure entsteht aus Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1) beim Kochen mit Acetanhydrid oder, neben Δ^1 -Cycloheptenylessigsäure, beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Schwefelsäure (K., MAY, *Soc.* 1927, 1554, 1555). Über Bildung beim Kochen von α -Brom- β -hexamethylenbutyrolacton- γ -carbonsäureäthylester mit Alkalilauge vgl. BAKER, INGOLD, *Soc.* 123, 127, 132; vgl. indessen K., MAY, *Soc.* 1927, 1552). — Nadeln. *F.*: 54° (K., MAY). — Bei der Ozonspaltung in Chloroform entsteht Cycloheptanon (K., MAY). Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 1-Brom-cycloheptan-bromessigsäure-(1) (K., MAY). Lagert sich beim Kochen mit Kalilauge bis zu einem bei ca. 25% Cycloheptylidenessigsäure liegenden Gleichgewicht in Δ^1 -Cycloheptenylessigsäure um (K., MAY; HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* 1929, 1437).

4. β -*Cyclohexyliden-propionsäure* $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

B. Bei der Oxydation von Methyl- $[\beta$ -cyclohexyliden-äthyl]-keton mit alkal. Hypobromit-Lösung (SIRCAR, *Soc.* 1928, 57). — Einheitlichkeit fraglich. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Cyclohexanon. — $AgC_9H_{13}O_2$.

5. β -*Cyclohexyl-acrylsäure* $C_9H_{14}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Hexahydrobenzaldehyd mit Malonsäure und Piperidin in Pyridin auf dem Wasserbad (SIRCAR, *Soc.* 1928, 55). Bei der Oxydation von Hexahydrobenzylidenacetone mit alkal. Hypobromit-Lösung (SIRCAR, *Soc.* 1928, 56). Beim Kochen von γ , γ -Pentamethylen-butyrolacton mit 10%iger Natronlauge (S., *Soc.* 1928, 57). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 57—58°. Kp_{11} : 153—154°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Permanganat-Lösung Hexahydrobenzaldehyd. Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge oder Salzsäure kaum verändert; zersetzt sich beim Behandeln mit 50%iger Schwefelsäure. — $AgC_9H_{13}O_2$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{15} : 92—93° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 55).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{11} : 119° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 55).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot COCl$. Kp_{12} : 142° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 55).

Amid $C_9H_{15}ON = C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$. *F.*: 158—159° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 55).

6. **Cyclohexen-(1)-[α -propionsäure]-(1), α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-propionsäure** $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 51; E I 28). K_{P14} : 144° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1199,4 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst.* H, 1607).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_6H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 51; E I 29). *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Cyclohexanol-(1)-[α -propionsäure]-(1)-äthylester (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149). Aus α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-propionsäure und eiskalter alkoholischer Salzsäure (K., L., *Soc.* 1929, 2149). — K_{P15} : 97–98° (K., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1501,0 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst.* H, 1611).

Amid $C_9H_{15}ON = C_6H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 90° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149).

Nitril $C_9H_{13}N = C_6H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (H 51). *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Amid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149). — K_{P13} : 113°. D_4^{20} : 0,9382. n_D^{20} : 1,4761. — Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 5% α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-propionitril liegenden Gleichgewicht in α -Cyclohexylden-propionitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: K., L.

7. **α -Cyclohexylden-propionsäure** $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 29). Zur Bildung nach AUWERS, ELLINGER (*A.* 387 [1912], 230) vgl. KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2148. — Tafeln (aus Petroläther). *F*: 83° (K., L.), 83–84° (v. AUWERS, *B.* 60, 2135 Anm. 41). K_{P17} : 160° (K., L.).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_{10} \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl. K_{P21} : 112° (v. AUWERS, *B.* 60, 2135 Anm. 41). D_4^{20} : 0,9989; n_D^{20} : 1,4813; $n_D^{25,26}$: 1,4848; n_D^{18} : 1,4930; n_D^{18} : 1,5005 (v. AU., *B.* 60, 2140).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_6H_{10} \cdot C(CH_3) \cdot COCl$. K_{P12} : 115–116° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149).

Amid $C_9H_{15}ON = C_6H_{10} \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). *F*: 120° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149).

α -Cyclohexylden-propionitril $C_9H_{13}N = C_6H_{10} \cdot C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Amid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2149). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-propionitril bei 25° (KA., L.) oder auf α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester bei 35° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* 123, 1374). — K_{P13} : 102–103° (KA., L.). D_4^{20} : 0,9366; n_D^{20} : 1,4941 (KA., L.). D_4^{20} : 0,9421; n_D^{20} : 1,4903 (B., KON, *Soc.* 123, 2446). — Liefert bei der Ozonspaltung in wasserhaltiger Chloroform-Lösung Cyclohexanon (B., KON). Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 95% α -Cyclohexylden-propionitril liegenden Gleichgewicht in α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-propionitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KA., L.

8. **1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2), [2-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-essigsäure** $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \cdot C(CH_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(CH_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 51; E I 29). Lagert sich beim Destillieren unter vermindertem Druck teilweise in das Lacton der 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(2) um (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 68).

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Destillation von 2-Methyl-cyclohexylden-cyanessigsäure (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2152). — K_{P14} : 101°. D_4^{20} : 0,9384. n_D^{20} : 1,4762. — Reagiert nicht mit Cyanacetamid.

9. **1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3), [3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-essigsäure** $C_9H_{14}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}(CH_3) \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}(CH_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder Gemisch beider.

a) **1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 51, Nr. 4). *B.* Neben dem Äthylester beim Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester mit Kaliumdisulfat auf 160° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212; vgl. WALLACH, SALKIND, *A.* 314 [1901], 153). — K_{P15} : 146° (v. B., T.). D_4^{20} : 1,0253 (v. B., T.). Ist linksdrehend (v. B., T., *B.* 58, 2211).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 51). K_{P15} : 107–109°; D_4^{20} : 0,9644 (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212). Ist linksdrehend (v. B., T., *B.* 58, 2211). — Liefert bei der

Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Methanol linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3)-äthylester.

b) **Inakt. 1 - Methyl - cyclohexen - (2 oder 3) - essigsäure - (3)** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 30). K_{P15} : 146°; D_4^{20} : 1,023 (v BRAUN, TEUFFERT, B. 58, 2212).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. E I 30). K_{P15} : 107—110° (v. BRAUN, TEUFFERT, B. 58, 2212). D_4^{20} : 0,9626. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Methanol inakt. 1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3)-äthylester.

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CN$ (E I 30). K_{P20} : 113° (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2152). D_4^{20} : 0,9239. n_D^{20} : 1,4732. — Liefert beim Erwärmen mit Cyanacetamid in Natrium-äthylat-Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit verd. Salzsäure das Imid der 3-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-cyanessigsäure-(1) (Syst. Nr. 3367).

10. **3 - Methyl - cyclohexylidenessigsäure** $C_9H_{14}O_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot CH \cdot CO_2H$ (E I 30). B. Neben dem Äthylester beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)]¹⁾ mit 85%iger Ameisensäure (BECHERER, Helv. 8, 189). — Dickes, fettsäureartig riechendes Öl. K_{P12} : 143—145°.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 30). B. s. im vorangehenden Artikel. — K_{P12} : 107—108° (BECHERER, Helv. 8, 189). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + wäbr. Alkohol 3-Methyl-cyclohexylessigsäure-äthylester. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man wenig β -[3-Methyl-cyclohexyl]-äthylalkohol; als Hauptprodukt entsteht 3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure.

11. **1 - Methyl - cyclohexen - (3) - essigsäure - (4), [4 - Methyl - Δ^1 - cyclohexenyl] - essigsäure** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 52; E I 30). F: 39—40° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 104; C. 1926 I, 80). K_{P10} : 130—132° (korr.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., J. indian Inst. Sci. [A] 8, 120.

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 52). K_{P16} : 109° (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2152). D_4^{20} : 0,9232. n_D^{20} : 1,4726. — Liefert bei Kondensation mit Cyanacetamid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgendem Kochen mit verd. Salzsäure das Imid der 4-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-cyanessigsäure-(1) (Syst. Nr. 3367).

12. **4 - Methyl - cyclohexylidenessigsäure** $C_9H_{14}O_2 =$
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot CH \cdot CO_2H$. Zur Stereochemie vgl. MANN, POPE, Chem. and Ind. 44 [1925], 833; SMITH, Chem. and Ind. 44, 1107; R. KUHN in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 804.

a) **Rechtsdrehende 4 - Methyl - cyclohexylidenessigsäure** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 52; E I 31). Rotationsdispersion von Lösungen in Methylal bei 20° ($\lambda = 670,8$ bis 407,2 m μ): RICHARDS, LOWRY, Soc. 127, 239. Extinktion im Ultraviolett ($\lambda = 247,0$ bis 232,7 m μ): R., L., Soc. 127, 240.

b) **Links-drehende 4 - Methyl - cyclohexylidenessigsäure** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 52; E I 31). Rotationsdispersion von Lösungen in Methylal bei 20° ($\lambda = 670,8$ bis 407,2 m μ): RICHARDS, LOWRY, Soc. 127, 239. Extinktion im Ultraviolett ($\lambda = 247,0$ —232,7 m μ): R., L., Soc. 127, 240.

c) **Inakt. 4 - Methyl - cyclohexylidenessigsäure** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 53; E I 31). F: 62—63° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 104; C. 1926 I, 81). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., J. indian Inst. Sci. [A] 8, 120.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 31). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1373,5 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in Landolt-Börnst. H, 1609).

13. **1.3 - Dimethyl - cyclohexen - (1) - carbonsäure - (2), 2.6 - Dimethyl - Δ^1 - tetrahydrobenzoesäure, Δ^1 -Tetrahydro-2.6-xylylsäure** $C_8H_{14}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} > C \cdot CO_2H$ (H 53). Zur Bildung durch Erwärmen von 2-Brom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) mit alkoh. Kalilauge vgl. HUFFERD, NOYES, Am. Soc. 48, 931. —

¹⁾ Das Präparat des Ergw. I stammt ebenfalls von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) ab (vgl. AUWERS, ELLINGER, A. 887, 218).

F: 91—91,5°. D₂₀²⁵: 0,8625. n_D²⁰: 1,4700. Schwer löslich in Petroläther. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: H., N., *Am. Soc.* 43, 934. — Liefert mit Brom in Chloroform 1.2-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2). Wird bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure zu ca. 40% verestert.

14. **1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-Δ²-tetrahydrobenzoesäure**, Δ³-Tetrahydro-2.6-xylylsäure C₉H₁₄O₂ =

HC< $\begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$ >CH·CO₂H (H 53). B. Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 43, 930). — F: 93,4° (aus Sodalösung durch Säure gefällt). Kp₂₈: 158—160°. D₂₅²⁵: 0,9553. n_D²⁰: 1,4462. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: H., N., *Am. Soc.* 43, 934. — Wird durch 67%ige Schwefelsäure zersetzt. Verändert sich nicht bei längerem Erhitzen mit 50%iger Kalilauge. Addiert Brom unter Bildung von 3.4-Dibrom-2.6-dimethyl-hexahydrobenzoesäure. Bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure werden ca. 75% verestert.

15. **γ-[Δ²-Cyclopentenyl]-buttersäure** C₉H₁₄O₂ = $\begin{smallmatrix} \text{HC} : \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ > CH·[CH₂]₃·CO₂H. B.

Beim Erhitzen von [β-Δ²-Cyclopentenyl-äthyl]-malonsäure auf 150—155° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793). — Kp₄: 125—126°. D₂₀²⁰: 0,9904. n_D²⁰: 1,4718. — Bactericide Wirkung: AR., AD.

16. **α-[Δ¹-Cyclopentenyl]-buttersäure, Äthyl-Δ¹-cyclopentenyl-essigsäure** C₉H₁₄O₂ = $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ > C·CH(C₂H₅)·CO₂H. B. Beim Kochen von Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) mit 20%iger Schwefelsäure, neben wenig α-Cyclopentyliden-buttersäure und anderen Produkten (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1543). — Stark nach Buttersäure riechendes Öl. Kp₁₅: 138—142°. D₁₇¹⁷: 1,0191. n_D¹⁷: 1,4753. — Gibt mit Brom in Äther oder Eisessig ein unbeständiges Dibromid. — AgC₉H₁₃O₂.

Chlorid C₉H₁₃OCl = C₈H₇·CH(C₂H₅)·COCl. Kp₂₀: 96—98° (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1543). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α-Äthyl-α-[Δ¹-cyclopentenyl]-aceton (60% der Theorie).

Amid C₉H₁₅ON = C₈H₇·CH(C₂H₅)·CO·NH₂. B. Aus dem Chlorid und Ammoniak (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1543). Neben anderen Produkten bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak auf Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) (K., N., *Soc.* 1927, 1548). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

17. **α-[Δ²-Cyclopentenyl]-buttersäure, Äthyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure** C₉H₁₄O₂ = $\begin{smallmatrix} \text{HC} : \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ > CH·CH(C₂H₅)·CO₂H. B. Beim Erhitzen von Äthyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 521). — Kp₂₀: 145—150°.

18. **α-Cyclopentyliden-buttersäure, α-Äthyl-cyclopentylidenessigsäure** C₉H₁₄O₂ = $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ > C·C(C₂H₅)·CO₂H. B. Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) mit Acetanhydrid (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1543). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 80—81°. — Gibt mit Brom ein unbeständiges Dibromid.

Äthylester C₁₁H₁₈O₂ = C₈H₈·C(C₂H₅)·CO₂·C₂H₅. B. Aus dem Nitril durch längeres Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1544). — Kp₂₅: 116—118°. D₁₆¹⁶: 0,9363; n_D¹⁶: 1,4742. — Gibt bei der Ozonspaltung Cyclopentanon. Liefert bei der Verseifung α-[Δ¹-Cyclopentenyl]-buttersäure und etwas α-Cyclopentyliden-buttersäure.

Chlorid C₉H₁₃OCl = C₈H₇·C(C₂H₅)·COCl. Kp₁₆₋₁₈: 102—106° (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1543). — Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α-Äthyl-α-[Δ¹-cyclopentenyl]-aceton (40% der Theorie).

Amid C₉H₁₅ON = C₈H₈·C(C₂H₅)·CO·NH₂. B. Aus dem Chlorid und Ammoniak (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1543). Neben anderen Produkten bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak auf Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) (K., N., *Soc.* 1927, 1548). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 97°.

Nitril C₉H₁₃N = C₈H₈·C(C₂H₅)·CN. B. Durch Äthylierung von Cyclopentyliden-cyanessigsäure-äthylester und Erwärmen des erhaltenen Esters mit Natriumäthylat-Lösung auf 40° (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1544). — Kp₂₀: 116—118°. D₁₇¹⁷: 0,9236; n_D¹⁷: 1,4756. — Liefert bei der Ozonspaltung Cyclopentanon.

19. 1.2.3 - Trimethyl - cyclopenten - (2) - carbonsäure - (1), Lauronolsäure,

Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3) \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form (H 56; E I 32).

Lauronolsäure bildet nach SKINNER (*Am. Soc.* 45, 1499, 1504) den Hauptbestandteil einer ungesättigten Säure, die durch Einw. von salpetriger Säure auf den Methylester der Aminocamphonansäure (Aminolauronsäure)¹⁾ und Verseifung des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhalten wurde. Dieses Gemisch ungesättigter Säuren scheint ähnliche Zusammensetzung wie das E I 33 (Nr. 19) als Trimethylcyclopentencarbonsäure ungewisser Struktur aufgeführte Präparat von NOYES, SKINNER (*Am. Soc.* 39, 2702) aus Isoaminocamphonansäure zu besitzen; über dieses Präparat vgl. a. RAY, *Am. Soc.* 50, 558; 51, 931. Bei der Destillation von linksdrehender Camphansäure (H 56; E I 32) erhielt SKINNER keine einheitliche Lauronolsäure. — Kp₂: 101—102° (Badtemperatur 125—130°) (Sk., *Am. Soc.* 45, 1506).

20. 1.1.2 - Trimethyl - cyclopenten - (2) - carbonsäure - (3), Isolauronolsäure,

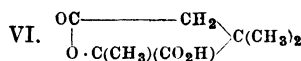
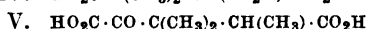
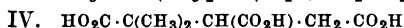
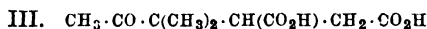
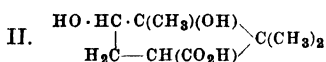
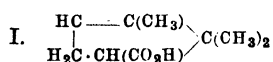
β-Campholytsäure $C_9H_{14}O_2 = \begin{array}{c} H_2C \quad CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot C(CH_3) \end{array} \rangle C \cdot CO_2H$.

5 - Brom - 1.1.2 - trimethyl - cyclopenten - (2) - carbonsäure - (3) $C_9H_{13}O_2Br =$

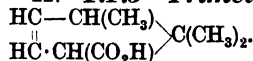
$BrHC \quad CH_2 \rangle C \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von PERKIN (*Soc.* 73 [1898], 827; 83 [1903], 844) als 2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) formulierten Brom-dihydro-β-camphylsäure (H 59) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* 1937, 458).

21. 1.1.2 - Trimethyl - cyclopenten - (2) - carbonsäure - (5), α - Campholytsäure

$C_9H_{14}O_2$, Formel I. Links-drehende Form (H 60; E I 33). Die Darstellung erfolgt am besten aus d-Camphersäure-α-äthylester (Camphersäure-o-monoäthylester) durch Elektrolyse des Natriumsalzes und nachfolgende Hydrolyse (CHANDRASENA, INGOLD, THORPE, *Soc.* 121, 1548; vgl. WALKER, *Soc.* 63, 496; H 60). — α-Campholytsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in kalter Sodalösung 1.1.5-Trimethyl-cyclopentandiol-(4.5)-carbonsäure-(2) (Formel II) und 4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2) (Formel III; E II 3, 493) (CH., I., TH., *Soc.* 121, 1548). Bei der Oxydation mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd in 2n-Natronlauge



bei 60° erhält man α,α-Dimethyl-tricarballysäure (Formel IV), die Säure der Formel III und eine bei 170° schmelzende chlorhaltige Säure (CH., I., TH., *Soc.* 121, 1549); bei wochenlangem Aufbewahren von α-Campholytsäure mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd in verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur bilden sich die Säuren der Formeln II, III und IV sowie α'-Oxo-α,β,β-trimethyl-glutarsäure (Formel V; vgl. dazu E II 3, 491) (CH., I., TH., *Soc.* 121, 1549) und das Lacton der α-Oxy-α,β,β-trimethyl-glutarsäure (Formel VI; Syst. Nr. 2619) (CH., I., TH., *Soc.* 121, 1550; 127, 1677).

22. 1.1.5 - Trimethyl - cyclopenten - (3) - carbonsäure - (2) $C_9H_{14}O_2 =$ 2.5 - Dibrom - 1.1.5 - trimethyl - cyclopenten - (3) - carbonsäure - (2) $C_9H_{12}O_2Br_2 =$

$HC \quad CBr(CH_3) \rangle C(CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der von PERKIN (*Soc.* 83 [1903], 840, 843) beschriebenen Dibrom-dihydro-α-camphylsäure (H 62) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* 1936, 734).

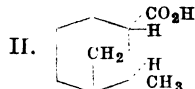
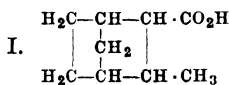
23. x-Trimethyl-cyclopenten-(x)-carbonsäure-(x) $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO_2H$ (E I 33, Nr. 19). Vgl. hierzu RAY, *Am. Soc.* 51, 931; vgl. a. die Angaben im Artikel Lauronolsäure (s. o.).

¹⁾ Aminocamphonansäure und Isoaminocamphonansäure sind die aus Campheramidsäure bzw. Isocampheramidsäure gewonnenen diastereoisomeren 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(1) (vgl. E I 14, 527).

24. **1.1 - Dimethyl - 3 - propenyl - cyclopropan - carbonsäure - (2)** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot HC \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \end{matrix} CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei langsamem Destillieren von Chrysanthemumdicarbonsäure (Syst. Nr. 967) unter Atmosphärendruck (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 211). — Dünflüssiges Öl. Kp_{12} : ca. 133°. — Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung Acetaldehyd und ein nicht flüchtiges Produkt, das bei nachfolgender Oxydation mit Permanganat 1-trans-Caronsäure gibt.

Chlorid $C_9H_{13}OCl = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_3H_2(CH_3) \cdot COCl$. Kp_{12} : 95° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 211). — Gibt mit Pyrethrolon einen schwach insecticid wirkenden Ester.

25. **3 - Methyl - bicyclo - [1.2.2] - heptan - carbonsäure - (2), 2,5 - Methylenehexahydro - o - toluylsäure** $C_9H_{14}O_2$, Formel I. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. ALDER, STEIN, A. 514 [1934], 205.



a) trans-endo-Form (Formel II). *B.* Aus trans-endo-3.6-Methylen-hexahydro-o-toluylaldehyd (E II 7, 71) beim Aufbewahren an der Luft (DIELS, ALDER, A. 470, 95). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 66°.

b) cis-Form. *B.* Analog der trans-Form (DIELS, ALDER, A. 470, 95). — Schwerflüssiges Öl. Erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei Handwärme. Kp_{13} : 136—137°.

5. Carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_2$.

1. α - [Δ^1 - Cyclohexenyl] - buttersäure, Äthyl - Δ^1 - cyclohexenyl - essigsäure $C_{10}H_{16}O_2 = H \cdot C \begin{matrix} CH_2-CH \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 63 als α - [Cyclohexen-(1)-yl] - buttersäure oder α - Cyclohexylden - buttersäure beschrieben). — *B.* Durch Oxydation von α - Äthyl - α - [Δ^1 - cyclohexenyl] - aceton (E II 7, 109) mit alkal. Hypobromit-Lösung bei 0° (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1542). Neben geringeren Mengen α - Cyclohexylden - buttersäure bei längerer Einw. von alkoh. Schwefelsäure auf α - Cyclohexylden - butyronitril und Verseifung des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (K., N., *Soc.* 1927, 1539, 1540). Der Äthylester entsteht aus Cyclohexanol-(1)-[α - buttersäure]-(1)-äthylester (vgl. H 63) auch beim Behandeln mit Phosphoroxchlorid (K., N., *Soc.* 1927, 1540). — Kp_{20} : 154—156°. $D_4^{20,0}$: 1,0153; $n_D^{20,0}$: 1,4701. — Lagert sich beim Kochen mit 20%iger Kalilauge teilweise in ein nicht näher beschriebenes Lacton um, das sich in ein Silbersalz $AgC_{10}H_{17}O_3$ überführen läßt; daneben entstehen Spuren von α - Cyclohexylden - buttersäure. Bei der Ozonisierung in Chloroform, Zersetzung des Ozonids mit kaltem Wasser und Destillation des Reaktionsprodukts, das mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung gibt, mit 20%iger Schwefelsäure und Wasserdampf erhält man Adipinsäure. — $AgC_{10}H_{15}O_2$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 63). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{15-18} : 112—116° (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1540). $D_4^{18,2}$: 0,8626. n_D : 1,4559.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. Kp_{28} : 128° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* 123, 1373). — Liefert in Benzol mit Methylzinkjodid α - Äthyl - α - [Δ^1 - cyclohexenyl] - aceton (B., K., N.), mit Äthylzinkjodid geringe Mengen 3 - [Δ^1 - Cyclohexenyl] - hexanon-(4) (KON, *Soc.* 1926, 1797).

Amid $C_{10}H_{17}ON = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α - [Δ^1 - Cyclohexenyl] - buttersäure (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1540) und aus Cyclohexanol-(1)-[α - buttersäure]-(1) (KON, N., *Soc.* 1927, 1548) durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und von Ammoniak in Benzol. — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 115—116° (KON, N.; KANDIAH, LINSTAD, *Soc.* 1929, 2150).

α - [Δ^1 - Cyclohexenyl] - butyronitril $C_{10}H_{15}N = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf α - [Δ^1 - Cyclohexenyl] - buttersäureamid in Phosphoroxchlorid (KANDIAH, LINSTAD, *Soc.* 1929, 2150). — Kp_{12} : 112°. $D_4^{17,4}$: 0,9263. $n_D^{17,4}$: 1,4794. — Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei 10% α - [Δ^1 - Cyclohexenyl] - butyronitril liegenden Gleichgewicht in α - Cyclohexylden - butyronitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: K., L.

2. α - Cyclohexylden - buttersäure, α - Äthyl - cyclohexylden - essigsäure $C_{10}H_{16}O_2 = H \cdot C \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \cdot C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-[α - buttersäure]-(1) mit Acetanhydrid, neben anderen Produkten (KON, NARAYANAN, *Soc.* 1927, 1540; KANDIAH, LINSTAD, *Soc.* 1929, 2150). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 62° (KA., L.). — Gibt bei der Ozonspaltung in Chloroform und nachfolgenden Zersetzung mit kaltem

Wasser etwas Adipinsäure und Spuren von Cyclohexanon (KON, N.). Lagert sich beim Kochen mit 20–50%iger Kalilauge teilweise in α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-buttersäure und ein nicht näher beschriebenes Lacton um, das sich in ein Silbersalz $AgC_{10}H_{17}O_3$ überführen läßt (KON, N.). — Silbersalz $AgC_{10}H_{15}O_4$ (KON, N.).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_6H_{10}:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Verseifung von α -Cyclohexyliden-butyronitril mit alkoh. Schwefelsäure (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1539, 1540). — Nicht rein erhalten. Kp_{20-23} : 120–124°. D_{16}^{20} : 0,9363; n_D^{16} : 1,4683. — Gibt bei der Verseifung überwiegend α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-buttersäureäthylester.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = C_6H_{10}:C(C_2H_5) \cdot COCl$. Als Siedepunkt wird angegeben Kp_{20} : 110° bis 112° (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1540–1541); Kp_{10} : 110–111° (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2150). — Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α -Äthyl- α -[Δ^1 -cyclohexenyl]-aceton (KON, N.).

Amid $C_{10}H_{17}ON = C_6H_{10}:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108–109° (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2150).

α -Cyclohexyliden-butyronitril $C_{10}H_{15}N = C_6H_{10}:C(C_2H_5) \cdot CN$. B. Beim Behandeln von α -Cyclohexyliden-buttersäureamid mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxchlorid (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2150). Durch Äthylierung von Cyclohexyliden-cyanessigsäure-äthylester und Erwärmen des erhaltenen Esters (vgl. Syst. Nr. 967) mit Natriumäthylat-Lösung auf 40° (FARROW, KON, Soc. 1926, 2134). — Kp_{20} : 129° (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1540); Kp_{11-12} : 112–114° (KA., L.). D_4^{20} : 0,9228; n_D^{20} : 1,4892 (F., K.); D_4^{17} : 0,9225–0,9228; n_D^{17} : 1,4887 (KA., L.). — Liefert bei längerem Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure und nachfolgender Verseifung mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch von viel α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-buttersäure und wenig α -Cyclohexyliden-buttersäure (KON, N.). Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei 90% α -Cyclohexyliden-butyronitril liegenden Gleichgewicht in α -[Δ -Cyclohexenyl]-butyronitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KA., L., Soc. 1929, 2150. Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (F., KON).

3. **α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-isobuttersäure** $C_{10}H_{16}O_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = C_6H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. B. Durch Erwärmen von α -[Δ^1 -Cyclohexenyl]-isobuttersäure (E I 34) mit Thionylchlorid (BIRCH, KON, NORRIS, Soc. 123, 1373). — Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α,α -Dimethyl- α -[Δ^1 -cyclohexenyl]-aceton.

4. **α -[3-Methyl-cyclohexyliden]-propionsäure** $C_{10}H_{16}O_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. H 63). B. Neben überwiegenden Mengen des Äthylesters beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α -propionsäure]-(3)-äthylester [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] mit technischer Ameisensäure (BECHERER, Helv. 8, 191). — Kp_{12} : 146–148°.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. H 63; E I 34). B. s. im vorangehenden Artikel. Kp_{12} : 114–118° (BECHERER, Helv. 8, 191). — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol α -[3-Methyl-cyclohexyliden]-propionsäure und nur wenig β -[3-Methyl-cyclohexyl]-propylalkohol.

5. **1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(2), β -Cyclogeranium-säure** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot C(CH_3) \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \end{array} > C \cdot CO_2H$ (H 65). Wird durch alkoh. Salzsäure nicht verestert (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 104; C. 1926 I, 80).

6. **1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2), α -Cyclogeranium-säure** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup CH \cdot C(CH_3) \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \end{array} > CH \cdot CO_2H$ (H 65; E I 35). Wird durch alkoh. Salzsäure nicht verestert (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 104; C. 1926 I, 80).

7. **1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2 oder 3)-carbonsäure-(6)** $C_{10}H_{16}O_2 =$
 $HC \begin{array}{c} \diagup C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > CH \cdot CO_2H$ oder $HC \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH \cdot CH_2 \end{array} > CH \cdot CO_2H$. Links-drehende Form. Zur Konstitution vgl. BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. 1927, 81. — B. Durch Hydrolyse des Methylsters mit alkoh. Kalilauge (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 127, 1302). — Sehr viscoses Öl. Kp_{16} : 150–152°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: –38,5° (Alkohol; c = 3). — Absorbiert Brom in Chloroform-Lösung rasch; entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung (G., S.). — Ammoniumsalz. Tafeln. Zersetzt sich bei 147–148° (G., S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Silbersalz $AgC_{10}H_{15}O_2$. Schwer löslich in Wasser (G., S.). — Calciumsalz und Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser (G., S.).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf eine siedende ätherische Lösung von rechtsdrehendem trans-1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-methylester und Kochen des Reaktionsprodukts mit Diäthylanilin (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 127, 1302). — Wohlriechendes Öl. Kp_{14} : 105—107°.

8. **2.3.5-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) oder 2.4.6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)** $C_{10}H_{16}O_2 = HC \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH} \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Crotonsäure mit 2-Methyl-pentadien-(1.3) im Rohr auf 180° (DIELS, ALDER, *A.* 470, 91). — Krystalle. *F.*: 98°. Kp_{14} : 134°.

9. **α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-*n*-valeriansäure, Propyl- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Propyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 521). — Siedet unter 20 mm Druck bei 150—160°.

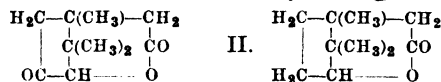
10. **α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-isovaleriansäure, Isopropyl- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isopropyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 521). — Kp_{20} : 158—161°.

11. **1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(2), Pulegensäure, α -Pulegensäure** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$. Rechtsdrehende Form (*H* 68; *E* I 36). Darstellung durch Kochen von Pulegondibromid mit Natriumäthylat-Lösung (vgl. *H* 68; *E* I 36): RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 467. — Kp_{12} : 144—150°. D_4^{20} : 1,0050. $[\alpha]_D^{20}$: +48,18° (unverdünnt). Rotationsdispersion: *R.*, *SCH.*

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C:C_6H_6(CH_3) \cdot COCl$ (*H* 68). $Kp_{11,5}$: 97—100° (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 468). — Gibt mit Zinkdimethyl in Benzol erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur 1-Methyl-3-isopropyliden-2-acetyl-cyclopentan und ein gelbes Öl (Kp_{10} : 184—187°).

12. **1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(4)-essigsäure-(2), [1.2.2-Trimethyl- Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure, α -Epicampholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{HC} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

a) **Links-drehende Form, l- α -Epicampholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1103) und beim Kochen von [l-Epicampher]-oxim (*E* II 7, 105) mit verd. Säuren (*P.*, *T.*, *Soc.* 119, 1096). — Zähflüssiges Öl. Kp_{100} : 181°; Kp_{30} : 166°. $[\alpha]_D^{20}$: -38,4° (Essigester; *c* = 4). — Liefert bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung bei 0° unter Durchleiten von Kohlendioxyd das Lacton der 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-on-(4)-essigsäure-(2) (Formel I; Syst. Nr. 2476), 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-essigsäure-(2) und andere Produkte.

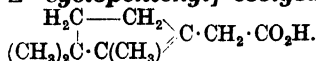


Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von [l-Epicampher]-oxim mit 20%iger Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (*D.* 1,7) auf dem Wasserbad (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1093, 1094, 1102). — Öl. Kp_{100} : 145°; $Kp_{75,4}$: 214°. D_4^{20} : 0,921. n_D^{20} : 1,4732. $[\alpha]_D^{20}$: -27,4° (Essigester; *c* = 8). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol l- α -Epicamphylamin (Syst. Nr. 1595). Wird bei 3-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert; beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° erhält man l- α -Epicampholensäure und Dihydro-l- α -epicampholenolacton (Formel II; Syst. Nr. 2460).

b) **Rechts-drehende Form, d- α -Epicampholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrolyse von d- α -Epicampholensäurenitril (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1104). — Kp_{30} : 164—165°. $[\alpha]_D^{20}$: +39,2° (Essigester).

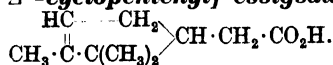
Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von [d-Epicampher]-oxim (*E* I 7, 86) mit 20%iger Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (*D.* 1,7) auf dem Wasserbad (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1103). — Kp_{100} : 146—147°. $[\alpha]_D^{20}$: +26,2° (Essigester; *c* = 4).

13. **1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3), [2.3.3-Trimethyl- Δ^1 -cyclopentenyl]-essigsäure, β -Campholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 =$



Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 70). *B.* Aus [d-Campher]-oxim beim Erhitzen im Chlorwasserstoff-Strom oder beim Schmelzen des Hydrochlorids (LEHMANN, *Z. ang. Ch.* 36, 361).

14. **1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(5), [2.2.3-Trimethyl- Δ^3 -cyclopentenyl]-essigsäure, α -Campholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 =$



a) **Rechtsdrehende Form, d- α -Campholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 71; E I 37). *B.* Aus rechtsdrehendem α -Campholenaldehyd (E II 7, 84) durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd (PRILESHAJEW, WERSCHUK, *Ж.* 61, 463; *C.* 1929 II, 2556). — Flüssigkeit. Kp_{40} : 252—256°; Kp_{15} : 148—149°; D_4^{20} : 1,0143; D_{15}^{15} : 1,0033; n_D^{20} : 1,4742 (P., W.). — Gibt bei mehrtägigem Erwärmen mit Silberoxyd und Calciumoxyd in Wasser auf 60° d-Campher und α -Oxo- α -campholensäure (CHANDRASANA, INGOLD, *Soc.* 121, 1554).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 71; E I 37). *F.* 126—127° (PRILESHAJEW, WERSCHUK, *Ж.* 61, 463; *C.* 1929 II, 2556).

α -Campholenhydroxamsäure $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ (E I 37). *F.* 119° bis 120° (LIPP, LAUSBERG, *A.* 486, 282).

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-bromessigsäure-(5)-methylester, α -Brom- α -campholensäure-methylester $C_{11}H_{17}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei langsamem Zusatz von Natriummethylat-Lösung zu einer siedenden Lösung von α,β -Dibrom-d-campher (E II 7, 102) in Methanol (BURGESS, *Soc.* 125, 2378). — Kp_{14} : 134°. $[\alpha]_D^{20}$: —15,6° (Benzol; $p = 48$). Rotationsdispersion in Benzol ($\lambda = 670,8$ —435,8 m μ) bei 20°: *B.* — Bei längerem Aufbewahren mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak entsteht hauptsächlich α -Brom-campholenamid (s. u.) neben geringen Mengen α' -Brom-campholenamid (s. u.) und einer Verbindung vom Schmelzpunkt 123°.

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-bromessigsäure-(5)-äthylester, α -Brom- α -campholensäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben α,β -Dibrom-d-campher (E II 7, 102) bei der Einw. von siedender 0,01 n-alkoholischer Natronlauge auf α,β -Dibrom-d-campher (E II 7, 102) (BURGESS, *Soc.* 125, 2378). Bei langsamem Zusatz von Natriumäthylat-Lösung zu einer siedenden Lösung von α,β -Dibrom-d-campher in Alkohol (*B.*). — Kp_{15} : 140°. D_4^{20} : 1,235. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —68,5° (Benzol; $p = 18$). Rotationsdispersion in Benzol ($\lambda = 670,8$ —435,8 m μ) bei 20°: *B.* — Färbt sich beim Aufbewahren bräunlichgelb. Entfärbt kalte Permanganat-Lösung und Bromwasser. Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge α -Oxy-campholensäure und ein Gemisch ungesättigter Säuren.

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-bromessigsäure-(5)-amid $C_{10}H_{16}ONBr = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$.

a) **Links-drehende Form, α -Brom-campholenamid.** *B.* Neben geringeren Mengen α' -Brom-campholenamid beim Aufbewahren von α -Brom-campholensäure-methylester mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (BURGESS, *Soc.* 125, 2379). — Prismen (aus Ligroin oder Benzol). *F.* 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol, schwer in kaltem Ligroin. $[\alpha]_{578,0}^{20}$: —29°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —32°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: —54° (Alkohol; $c = 2,3$).

b) **Rechts-drehende Form, α' -Brom-campholenamid.** Vermutlich diastereoisomer mit der vorangehenden Verbindung. — *B.* s. bei α -Brom-campholenamid. — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). *F.* 112,5° (BURGESS, *Soc.* 125, 2380). Gibt mit α -Brom-campholenamid Schmelzpunktsdepression. $[\alpha]_{578,0}^{20}$: +45°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +52°; $[\alpha]_{435,8}^{20}$: +96° (Alkohol; $c = 1,2$).

b) **Links-drehende Form, l- α -Campholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1104). — Kp_{30} : 155°.

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Säuren auf [l-Campher]-oxim (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1104). — Kp_{100} : 153°.

c) **Inaktive Form, dl- α -Campholensäure** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 73). *B.* Aus gleichen Teilen der optisch-aktiven Komponenten (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1104). Zur Bildung durch Verseifung des Nitrils (H 73) vgl. GOSS, INGOLD, *Soc.* 127, 2780; zur Reinigung erhitzt man das Ammoniumsalz auf höhere Temperatur und verseift das erhaltene Amid (LIPP, *B.* 55, 1888). — Kp_{40} : 169° (P., T.); Kp_{15} : 148,2—149,2° (korr.) (L.); Kp_1 : 137° (G., L.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Äther bei gewöhnlicher Temperatur oder in Gegenwart von Nickel bei 200° dl-cis- α -Campholensäure (L.).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 73). Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 115—116° (korr.) (LIPP, B. 55, 1888). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Methanol + Äther dl-trans- α -Campholansäureamid.

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 73). Kp_5 : 100° (GOSS, INGOLD, Soc. 127, 2780).

15. **1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_2 : C : C(CH_3)_2 \begin{matrix} \nearrow \\ C(CH_3) \cdot CO_2H. \\ \searrow \\ H_2C - CH_2 \end{matrix}$

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = CH_2 : C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei 12-stdg. Kochen von Brom-d-campholsäure-äthylester (S. 18) mit Natriumäthylat-Lösung (RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 664). — Öl von angenehmem aromatischem Geruch. Kp_{12} : 93°. D_4^{20} : 0,9466. n_D^{20} : 1,4558; n_D^{25} : 1,4577; n_D^{30} : 1,4647; n_D^{35} : 1,4701. $[\alpha]_D^{20}$: +26,73° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +16,4° (Benzol; $p = 10$); Rotationsdispersion in Substanz und in Benzollösung: R., J. — Gibt mit Brom in kaltem Chloroform eine Verbindung $C_{12}H_{19}OBr$ (Nadeln oder Blättchen aus Benzin; F: 149°). Geht bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig wieder in Brom-d-campholsäure-äthylester über.

16. **1.1-Dimethyl-3-[β,β -dimethyl-vinyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2), 1.1-Dimethyl-3-isobutenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot HC \begin{matrix} \nearrow \\ CH \cdot CO_2H. \\ \searrow \\ (CH_3)_2C \end{matrix}$

a) **Rechtsdrehende trans-Form, d-trans-Chrysanthemumsäure, natürliche Chrysanthemumsäure, Chrysanthemummonocarbonsäure**, Pyrethronsäure $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot C_3H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 202. — B. Aus dem Semicarbazon des Pyrethrins I (S. 46) bei mehrtägigem Aufbewahren mit wäbrig-alkoholischer oder wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge in der Kälte, neben anderen Produkten (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 198, 203). Beim Verseifen der wirksamen Anteile des dalmatinischen Insektenpulvers (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 194, 206, 209; C. 1926 I, 693; vgl. St., Ru., REUSS, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 17, S. 5; C. 1927 II, 2282). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp : ca. 245°; Kp_{12} : 135°; $Kp_{0,1}$: 90° (St., Ru.); α_D^{20} : +20,1° ($l = 1$ dm?) (St., Ru., *Helv.* 7, 203). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (St., Ru.). — Wird bei längerem Erhitzen auf 200° nur wenig verändert (St., Ru., *Helv.* 7, 204). Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform-Lösung l-trans-Caronsäure und Aceton (St., Ru., *Helv.* 7, 206; vgl. Y.), sowie trans-Caronsäure-halbaldehyd (Y.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler wäbriger Lösung bei 0° Dioxydihydrochrysanthemumsäure (Y.). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in verd. Alkohol entsteht 1.1-Dimethyl-3-isobutyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (St., Ru., *Helv.* 7, 205). Reagiert heftig mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines unbeständigen Dibromids (St., Ru., *Helv.* 7, 203). — Silbersalz. Pulver. Unlöslich in Wasser (St., Ru., *Helv.* 7, 205).

Chrysanthemumsäure-methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot C_3H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Semicarbazon des Pyrethrins I (S. 46) bei mehrtägigem Aufbewahren mit methylalkoholisch-wäbriger Natronlauge bei 0°, neben anderen Produkten (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196). Aus dem Silbersalz der Chrysanthemumsäure und Methyljodid (St., Ru., *Helv.* 7, 204). — Schwach nach Insektenpulver riechende Flüssigkeit. Kp_{14} : 99°; Kp_{11} : 96—97°; Kp_{10} : 86—87° (St., Ru., *Helv.* 7, 187, 204). α_D^{20} : +20,74° ($l = 1$ dm?) (St., Ru., *Helv.* 7, 204). — Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform-Lösung l-trans-Caronsäure-monomethylester, Aceton und Acetonperoxyd (St., Ru., *Helv.* 7, 206).

Chrysanthemumsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot C_3H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei mehrtägigem Aufbewahren des Semicarbazons des Pyrethrins I (S. 46) mit äthylalkoholisch-wäbriger Natronlauge erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 198). — Kp_{10} : 112°.

Chrysanthemumsäureester des 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-ons-(3) $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C : CH \cdot C_3H_7(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{matrix} \nearrow \\ CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \searrow \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus Chrysanthemumsäurechlorid und 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(3) in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 438). — Öl. Krystallisiert bei längerem Aufbewahren. $Kp_{0,7}$: 140—142°. — Beim Behandeln mit Natrium oder Natriumamid und Allylbromid in Äther entstehen hochsiedende ölige Produkte.

Chrysanthemumsäureester des 1-Methyl-2-propenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-ons-(4) $C_{10}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C : CH \cdot C_3H_7(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C \begin{matrix} \nearrow \\ C(CH : CH \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \\ \searrow \\ CO - CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Methyl-2-propenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4) (E II 7, 547) und Chrysanthemumsäurechlorid in

Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 424). — Sehr dickflüssiges Öl. Kp_1 : 165°. — Wirkt nicht insecticid.

Chrysanthemumsäureester des 3-Allyl-1-oxymethylen-cyclopentanons-(2) $C_{19}H_{28}O_3 =$
 $(CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH: \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 3-Allyl-1-oxymethylen-cyclopentanon-(2) (E II 7, 547) und Chrysanthemumsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin in kaltem Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 447). — Dickes, blaßgelbes Öl. $Kp_{0,75}$: 158° bis 160°. — Wirkt nicht insecticid.

Chrysanthemumsäureester des Pyrethrolons, Pyrethrin I $C_{21}H_{28}O_3 =$
 $(CH_3)_2C:CH \cdot HC \begin{matrix} CH \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot C(CH_3) \\ (CH_3)_2C \end{matrix} \begin{matrix} H \cdot C \cdot CO \\ H \cdot C \cdot CO \end{matrix} C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH:CH_2$. Ist nicht einheitlich; zur

Zusammensetzung, Konstitution und Einheitlichkeit des Pyrethrolon-Anteils vgl. die E II 8, 134 zitierte Literatur. — V. Im dalmatinischen Insektenpulver, den gepulverten Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium Bocc. (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 183); zur Isolierung extrahiert man die Droge mit Petroläther (St., R., *Helv.* 7, 184) oder mit Aceton (GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* 51, 3055) und reinigt durch Überführung in das Semicarbazon und Hydrolyse und durch Behandeln mit Chromsäure oder Permanganat (St., R.; GN., C.). — B. Aus Chrysanthemumsäurechlorid und Pyrethrolon in Gegenwart von Chinolin in Benzol (St., Mitarb., *Helv.* 7, 398; St., R., *Helv.* 7, 451). — Schwach riechendes zähflüssiges Öl. $Kp_{0,15}$: 145—150° (St., R., *Helv.* 7, 451). $[\alpha]_D$: —16,2° bis —18,9° (Äther; c = 6—7) (St., R., *Helv.* 7, 451). — Reduziert alkal. Kupferlösung (GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* 51, 3057). — Insecticide Wirkung: STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 398; St., R., RUZICKA, *Helv.* 7, 453; GN., C., *Am. Soc.* 51, 3056; TATTERSFIELD, HOBSON, GIMINGHAM, *J. agric. Sci.* 19, 270; C. 1929 II, 3056. — Zur Bestimmung von „Pyrethrin“ (= Pyrethrin I und II) in Insektenpulver extrahiert man mit Petroläther, dampft ab, behandelt den Extrakt mit Methanol, verseift den methylalkoholischen Auszug mit methylalkoholischer Natronlauge, destilliert mit Wasserdampf und bestimmt Chrysanthemumsäure im Destillat, Chrysanthemumdicarbonsäure (aus Pyrethrin II) im Rückstand titrimetrisch (STAUDINGER, HARDER, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 18; C. 1927 II, 2282; vgl. T., Ho., Gl.; T., Ho., *J. agric. Sci.* 19, 435; C. 1929 II, 3056). Colorimetrische Bestimmung von „Pyrethrin“ in Insektenpulver auf Grund der Reduktion von alkal. Kupferlösung: GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* 51, 3057.

Pyrethrin II $C_{22}H_{28}O_5$ s. Syst. Nr. 967.

Semicarbazon des Pyrethrins I $C_{22}H_{31}O_3N_3 =$

$(CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_3(CH_3) \begin{matrix} C_5H_7 \\ N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$. Nadeln (aus Benzol). F: 122° bis 123° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 192). — Liefert bei mehrtägigem Aufbewahren mit methylalkoholisch-wässriger Natronlauge bei 0° Pyrethrolonsemicarbazon, Chrysanthemumsäure, Chrysanthemumsäuremethylester und geringe Mengen eines bei 300° schmelzenden Semicarbazons (St., R., *Helv.* 7, 196, 234, 452). Bei analoger Einw. von äthylalkoholischer Natronlauge erhält man Chrysanthemumsäure und ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 260° sowie geringe Mengen Pyrethrolonsemicarbazon und Chrysanthemumsäureäthylester (St., R., *Helv.* 7, 198).

4-Methyl-semicarbazon des Pyrethrins I $C_{23}H_{33}O_3N_3 =$

$(CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_3(CH_3) \begin{matrix} C_5H_7 \\ N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus Pyrethrin I und 4-Methyl-semicarbazid in essigsaurer Lösung (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 193). — Krystalle (aus Methanol). F: 104—106°.

Chrysanthemumsäure-anhydrid $C_{20}H_{30}O_3 = [(CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO]_2O$. B. Aus dem Chlorid und dem Silbersalz der Chrysanthemumsäure in Äther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 205). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15} : 125° (St., R., *Helv.* 7, 205).

Chrysanthemumsäure-chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot COCl$. B. Aus Chrysanthemumsäure und Thionylchlorid in Petroläther erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 204). — Öl. Kp_{12} : 85°, $Kp_{0,03}$: 58° (St., R., *Helv.* 7, 204). — Färbt sich beim Aufbewahren, hauptsächlich in unreinem Zustand, dunkel (St., R., *Helv.* 7, 204).

Chrysanthemumsäure-amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 205). — Nadeln (aus Petroläther). F: 131° (St., R.), 128° (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 207; C. 1926 I, 693; vgl. St., R., REUSS, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 17; C. 1927 II, 2282).

b) **Inaktive trans-Form, dl-trans-Chrysanthemumsäure** $C_{10}H_{16}O_2 =$
 $(CH_3)_2C:CH \cdot HC \begin{matrix} CH \cdot CO_2H \\ (CH_3)_2C \end{matrix}$. B. Neben dl-cis-Chrysanthemumsäure beim Erwärmen von 2 Mol 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) mit 1 Mol Diazoessigester im Rohr auf 100° und Verseifen

des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 396). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Kp_{13} : 145—146°. — Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff *trans*-Caronsäure und Aceton.

Pyrethrolonester $C_{21}H_{28}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot C(CH_3) \begin{smallmatrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ CO \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CH:CH:CH:CH_2$. *B.* Aus *dl-trans*-Chrysanthemumsäurechlorid und Pyrethrolon (E II 8, 134) in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 398). — $Kp_{0,75}$: 160°. — Insecticide Wirkung: St., Mitarb.

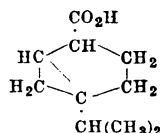
Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von *dl-trans*-Chrysanthemumsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). — Kp_{14} : 105—110°.

c) **Inaktive *cis*-Form, *dl-cis*-Chrysanthemumsäure** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} (CH_3)_2C \\ | \\ CH \end{smallmatrix} \cdot CO_2H$. *B.* s. S. 46 bei *dl-trans*-Chrysanthemumsäure. — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 115—116° (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 396). — Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung *cis*-Caronsäure und Aceton.

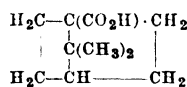
Pyrethrolonester $C_{21}H_{28}O_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot C(CH_3) \begin{smallmatrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ CO \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CH:CH:CH:CH_2$. *B.* Aus *dl-cis*-Chrysanthemumsäurechlorid und Pyrethrolon in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). — $Kp_{0,75}$: 160°. — Insecticide Wirkung: St., Mitarb.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von *dl-cis*-Chrysanthemumsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). — Kp_{14} : 110°.

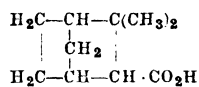
17. **1-Isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(4), Sabinenilsäure** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Sabinenilanaldehyd (E II 7, 107) mit Luft oder heißer verdünnter Salpetersäure (HENDERSON, ROBERTSON, BROWN, *Soc.* 121, 2720). — Prismen (aus Benzol). *F*: 175—176°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und kaltem Benzol. — Das Natriumsalz, das Calciumsalz und das Bariumsalz sind leicht löslich, das Silbersalz ist fast unlöslich in Wasser.



18. **7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Apocamphancarbonsäure**, Norcamphan-1-carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 37). *B.* Beim Erhitzen von Ketopinsäure-semicarbazon (Syst. Nr. 1285) mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 170—180° (WEDEKIND, *B.* 57, 665). — Sublimiert im Vakuum bei 110°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, mehr oder weniger leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und geben mit Schwermetallsalzen Fällungen. — Calciumsalz. Blättchen. Löslich in Wasser.



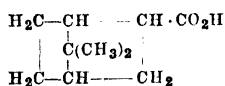
19. **2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.



a) Niedrigerschmelzende Form, Camphenilsäure (H 74; E I 39). *B.* Neben überwiegenden Mengen Camphenilanaldehyd und wenig Isocamphenilsäure beim Behandeln von Dicumphenyläther (E II 6, 105) mit 50%iger Schwefelsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (LIPP, *J. pr.* [2] 105, 62). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von *dl*-Camphen mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (TREIBS, SCHMIDT, *B.* 61, 463). — Nadeln (aus Methanol). *F*: 70—72°; Kp_{20} : 158° (T., SCH.). — Das Calciumsalz ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (LIPP, *A.* 382 [1911], 291; T., SCH.; vgl. dagegen BREDT, JAGELKI, *A.* 310 [1899], 124).

b) Höhererschmelzende Form, Isocamphenilsäure (H 74; E I 39). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Entsteht ferner neben überwiegenden Mengen Camphenilanaldehyd beim Sättigen einer wäßr. Lösung von *o*-Amino-tricyclen-hydrochlorid (Syst. Nr. 1596) mit Chlorwasserstoff und nachfolgenden kurzen Kochen (LIPP, *B.* 53, 775).

20. **7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), α -Fencenilsäure** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form (E I 39). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1- α -Fenchon mit einer kalten Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff (TREIBS,



SCHMIDT, *B.* 61, 464). — Basisches Kupfersalz. Hellblau. Schwer löslich in heißem, etwas leichter in kaltem Wasser (KOMPPA, ROSCHIER, *A.* 470, 142). — Silbersalz. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (K., R.). Lichtempfindlich. — Magnesiumsalz. Leicht löslich in Wasser (K., R.). — Calciumsalz. Krystalle. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (T., SCH.). — Zinksalz. Löslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (K., R.). — Bleisalz. Schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser (K., R.). — Eisensalz. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (K., R.).

21. **Pinocampholensäure von Tiemann, Kerschbaum** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15} \cdot CO_2H$ (H 75).

H 75, Textzeile 8 v. u. statt „Pinocamphenolacton“ lies „Pinodihydrocamphenolacton“.

22. **Carbonsäure** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15} \cdot CO_2H$ aus **Gingergrasöl** s. E II 7, 107.

23. **Carbonsäure** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15} \cdot CO_2H$ aus **Lemongrasöl** s. E II 7, 108.

[AMMERLAHN]

6. Carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_2$.

1. **1.1.3.5 (oder 1.1.2.5) - Tetramethyl - cyclohexen - (5) - carbonsäure - (2 oder 3)** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CO_2H$ oder

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2H) \\ \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot CH_3$. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von Crotonsäure mit 2.4-Dimethylpentadien-(1.3) im Rohr auf 150° (DIELS, ALDER, *A.* 470, 91). — Krystalle. F: $88,5-89^\circ$. Kp_{14} : $166-168^\circ$.

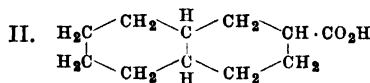
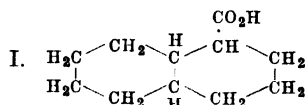
2. **5 - [Δ^2 -Cyclopentenyl] - pentan-carbonsäure - (1), ϵ - [Δ^2 -Cyclopentenyl] - n-capronsäure** $C_{11}H_{18}O_2 = \begin{smallmatrix} \text{HC} : \text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von [δ -(Δ^2 -Cyclopentenyl)-butyl]-malonsäure auf $150-155^\circ$ (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793). — Kp_5 : 149° bis 154° . D_4^{20} : 0,9862. n_D^{20} : 1,4740. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

3. **1 - [Δ^2 -Cyclopentenyl] - pentan - carbonsäure - (1), α - [Δ^2 -Cyclopentenyl] - n-capronsäure, Butyl- [Δ^2 -cyclopentenyl] - essigsäure** $C_{11}H_{18}O_2 = \begin{smallmatrix} \text{HC} : \text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2H) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Butyl- [Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 521). — Kp_{20} : $167-169^\circ$.

4. **Dekahydronaphthalin - carbonsäure - (1), Dekalin - carbonsäure - (1), Dekahydro- α -naphthoesäure** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel I. B. Durch Hydrierung von Naphthoesäure-(1) sowie von dl-1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 430, 432; *C.* 1928 I, 1185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127° .

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_{10}H_{17} \cdot COCl$. Kp_{120} : 200° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 431; *C.* 1928 I, 1185).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: $198-199^\circ$ (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 431; *C.* 1928 I, 1185).



5. **Dekahydronaphthalin - carbonsäure - (2), Dekalin - carbonsäure - (2), Dekahydro- β -naphthoesäure** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel II (vgl. H 77). Dekalin-carbonsäure-(2) kann in vier Racemformen auftreten, die sich paarweise vom cis- und vom trans-Dekalin ableiten. Da bei den hier beschriebenen vier Formen die Konfiguration nicht sicher feststeht und zur Charakterisierung nur die Schmelzpunkte der Amide, nicht die der Säuren selbst herangezogen werden können, werden die Säuren durch die Bezeichnungen A, B, C und D unterschieden. Die Trennung der Säuren läßt sich durch fraktionierte Krystallisation der Amide bewirken (BORSCHKE, LANGE, *A.* 484, 233; KAY, STUART, *Soc.* 1926, 3040). — Das H 77 beschriebene Präparat von IPATJEW (*B.* 42, 2101) und die bei 79° bzw. $76-79^\circ$ schmelzenden Präparate von v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN (B. 58, 1162) und von RANEDO, LEÓN (*An. Soc. españ.* 25, 433; *C.* 1928 I, 1185; vgl. a. LEÓN, CHABRO, *An. Soc. españ.* 26 [1928], 428) sind wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren (vgl. Bo., L., *A.* 484, 233 Anm. 2; K., St.).

Eine als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dekahydro- β -naphthoesäure B erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 143–145°, über deren Amid keine Angaben vorliegen (BORSCHKE, LANGE, A. 484, 234 Anm. 1), ist vielleicht als Dekahydro- β -naphthoesäure C oder D anzusehen.

a) **cis-Dekalin-carbonsäure-(2) (Schmelzpunkt des Amids 169–171° bzw. 165–166°), Dekahydro- β -naphthoesäure A** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. BORSCHKE, LANGE, A. 484, 223. — B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des cis-2-Chlor-dekalins in Äther (BORSCHKE, LANGE, A. 484, 234). Neben Dekahydro- β -naphthoesäure C bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in Alkohol (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040). Aus der Enolform des Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters durch Hydrierung bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig und Verseifung des Reaktionsprodukts, neben Dekahydro- β -naphthoesäure B und anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1290). — $K_{P_{15}}$: 150° (B., L.). Erstarrt zu einer glasigen, fadenziehenden Masse (B., L.).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 169–171° (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040), 165–166° (BORSCHKE, LANGE, A. 484, 234).

b) **trans-Dekalin-carbonsäure-(2) (Schmelzpunkt des Amids 195–196°), Dekahydro- β -naphthoesäure B** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. BORSCHKE, LANGE, A. 484, 223. — B. Neben sehr geringen Mengen einer bei 143–145° schmelzenden Säure durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des trans-2-Chlor-dekalins in Äther (B., L., A. 484, 234). Neben geringeren Mengen Dekahydronaphthoesäure D bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in Isoamylalkohol bei 150° (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040). Aus der Enolform des Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters durch Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig und Verseifung des Reaktionsprodukts, neben Dekahydro- β -naphthoesäure A und anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1290). — Nadeln (aus wäBr. Aceton). F: 103° (B., L.).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 195–196° (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040), 195° (BORSCHKE, LANGE, A. 484, 233).

c) **Dekalin-carbonsäure-(2) (Schmelzpunkt des Amids 139–140°), Dekahydro- β -naphthoesäure C** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$. B. Entsteht neben Dekahydro- β -naphthoesäure A bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in siedendem Alkohol (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus wäBr. Alkohol). F: 139–140° (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040).

d) **Dekalin-carbonsäure-(2), (Schmelzpunkt des Amids 171–174°), Dekahydro- β -naphthoesäure D** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$. B. In geringer Menge neben Dekahydro- β -naphthoesäure B bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in Isoamylalkohol bei 150° (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040).

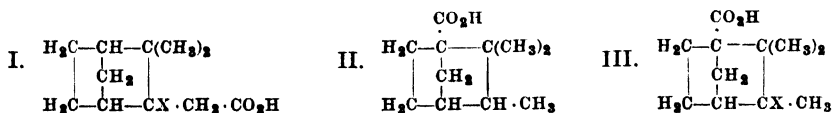
Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171–174° (KAY, STUART, Soc. 1926, 3040).

6. **2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Camphenilylessigsäure** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel I (X = H).

3-Chlor-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Chlorcamphenilylessigsäure, Camphenyildenessigsäure-hydrochlorid $C_{11}H_{17}O_2Cl$, Formel I (X = Cl). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Lösungen von Camphenyildenessigsäure (S. 64) oder von 2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-essigsäure-(3)-lacton (Syst. Nr. 2461) in Eisessig (LANGLOIS, Bl. [4] 41, 386, 390). — Krystalle. F: 155–156°. — Liefert beim Erwärmen mit 1–2% iger Natronlauge Camphen und Kohlendioxyd.

3-Brom-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Bromcamphenilylessigsäure, Camphenyildenessigsäure-hydrobromid $C_{11}H_{17}O_2Br$, Formel I (X = Br). B. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Camphenyildenessigsäure (S. 64) in Eisessig (LANGLOIS, Bl. [4] 41, 387). — Krystalle. F: 149–150°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft.

3-Jod-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Jodcamphenilylessigsäure, Camphenyildenessigsäure-hydrojodid $C_{11}H_{17}O_2I$, Formel I (X = I). B. Analog der vorangehenden Verbindung (LANGLOIS, Bl. [4] 41, 387). — Krystalle. Zersetzt sich bei 50–60°.

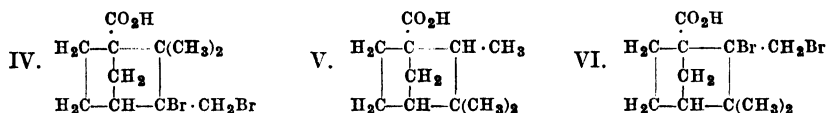


7. **2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Isocamphan-carbonsäure-(1), Dihydrocamphen-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel II auf S. 49. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, A. 489 [1931], 198. — B. Durch Hydrierung von Camphen-carbonsäure-(4) (S. 65) bei Gegenwart von Palladium in Eisessig (H., Fr., B. 59, 2294). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 170°.

3-Chlor-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphenchlorhydrat-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{17}O_2Cl$, Formel III auf S. 49 (X = Cl). Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, A. 489 [1931], 198; vgl. a. ASAHINA, KAWAHATA, B. 72 [1939], 1541. — B. Aus Camphen-carbonsäure-(4) (S. 65) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (H., Fr., B. 59, 2294). — Krystalle (aus Ligroin). F: 140—142° (H., Fr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphenbromhydrat-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{17}O_2Br$, Formel III auf S. 49 (X = Br). Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, A. 489 [1931], 198. — B. Aus Camphen-carbonsäure-(4) (S. 65) und aus dem Lacton der Camphenhydrat-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 2461) beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig unter Kühlung (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2296). — Krystalle (aus Bromwasserstoff-Eisessig). F: 169—170° (Zers.).

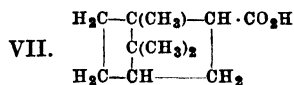
3.3¹-Dibrom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Dibromid der Camphen-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, Formel IV. B. Aus Camphen-carbonsäure-(4) und Brom in Petroläther (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2294). — Zersetzt sich bei 184—185°. Ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.



8. **2.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Isocamphan-carbonsäure-(4), Dihydrocamphen-carbonsäure-(1)** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel V.

2.2¹-Dibrom-2.3.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), 2,ω-Dibrom-dihydrocamphen-carbonsäure-(1), Dibromid der Camphen-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, Formel VI. B. Aus Camphen-carbonsäure-(4) (S. 65) beim Behandeln mit Brom in Petroläther unter Kühlung (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2290). — Krystalle (aus Alkohol oder Xylol). Zersetzt sich bei 182°. Schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Benzol und Chloroform.

9. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), Camphan-carbonsäure-(2)**, Hydro-pinencarbonsäure $C_{11}H_{18}O_2$, Formel VII (vgl. H 77; E I 41, 42). Über die Konfiguration und die eventuelle Identität der folgenden Präparate untereinander und mit den im Hptw. und Ergw. I beschriebenen läßt sich nichts Sicheres aussagen; vgl. a. die Vorbemerkung im Ergw. I.



a) **Links-drehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 78—81°) von Houben, Willfroth** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (E I 41, Nr. 5 c). B. Durch Umsetzung eines Bornylchlorids von fraglicher Einheitlichkeit (F: 118—124°; $[\alpha]_D^{25}$: —12,5°) mit Magnesium und Kohlendioxyd erhielt IKEDA (*Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 8; C. 1928 I, 50) eine in Alkohol schwach links-drehende Säure vom Schmelzpunkt 80°; MURAYAMA, TANAKA (*J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 527, S. 3; C. 1926 II, 2801) geben für ein vermutlich analog hergestelltes Präparat F: 79—81° und $[\alpha]_D$: —5° an. — Die freie Säure ist gegen Ozon beständig; beim Einleiten von Ozon in warme wäßrige Lösungen der Alkalisalze bildet sich Campher (IKEDA); Campher entsteht auch bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (M., *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 524, S. 5; C. 1926 I, 1160).

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ (E I 41). B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 527, S. 3; C. 1926 II, 2801). — K_p : 106—112°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Epicampher-carbonsäure-(6)-methylester (isoliert als Semicarbazon).

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. B. Analog dem Methylester (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 527, S. 3; C. 1926 II, 2801). — K_p : 110—112°.

Isopropylester $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. B. Analog dem Methylester (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 527, S. 3; C. 1926 II, 2801). — K_p : 155—157°.

b) **Rechts-drehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 71°) von Houben, Willfroth** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (E I 42, Nr. 5 d). B. Ein Präparat von ähnlichen Eigenschaften

erhielt PASSERINI (G. 54, 544) durch Hydrierung einer als d-Bornylen-carbonsäure-(2) angesehenen Verbindung (S. 66) (erstes Ausgangsmaterial d-Campher) bei Gegenwart von Platin-schwarz in Äther. — Nadeln (durch Destillation mit Wasserdampf). F: 72—74°. $[\alpha]_D^{25}$: +11,2° (Essigester; c = 5,5). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln. — Silbersalz. Sehr schwer löslich.

c) **Linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 73°) von Rupe, Hirschmann** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$ (vgl. H 77; E I 42, Nr. 5e). B. Durch Umsetzung von Bornylchlorid mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1188). — F: 73°. Kp_{13} : 156°. $[\alpha]_D^{25}$: -3,3° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., H. — Gibt dasselbe p-Toluidid wie die unter d) aufgeführte Säure (R., H., *Helv.* 11, 1198).

Methylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1198). — Nach Geraniol riechendes Öl. Kp_{11} : 104—105°. D_4^{20} : 1,0020. $[\alpha]_D^{25}$: -14,61° (unverdünnt). Rotationsdispersion: R., H.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1190 Anm.). — $Kp_{12,5}$: 116—117°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol linksdrehendes 2-Oxymethylcamphan (E II 6, 94) (R., H., *Helv.* 11, 1190).

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_{10}H_{17} \cdot COCl$. B. Bei der Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf die Säure (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1191 Anm. 2). — Liefert beim Behandeln mit Zinkdimethyl in Benzol unter anfänglicher Kühlung 2-Acetylcamphan (E II 7, 116); in äther. Lösung erhält man außerdem beträchtliche Mengen eines hochmolekularen Produkts (gelbbelbe Krystalle aus Alkohol) (R., H., *Helv.* 11, 1191). Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff rechtsdrehendes 2-Benzoylcamphan (E II 7, 331) (R., H., *Helv.* 11, 1195).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und Ammoniak in Äther unter Kühlung (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1191). — F: 98°.

N,N'-Bis-[camphan-carboyl-(2)]-hydrazin $C_{22}H_{34}O_2N_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_{17}$. B. Aus dem Chlorid (s. o.) und Hydrazinhydrat in Äther unter Kühlung (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1196). — Nadeln (aus Pyridin). F: 300°. Löslich in siedendem Chloroform und Pyridin, sehr schwer löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

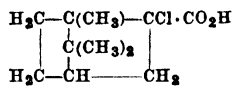
d) **Linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 83—84°) von Rupe, Hirschmann** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$. B. Neben bromhaltigen Produkten bei der Oxydation von 2-Acetylcamphan (E II 7, 116) mit Natriumhypobromit-Lösung im Dunkeln; man reinigt durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°. $[\alpha]_D^{25}$: -13,0° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., H. — Gibt dasselbe p-Toluidid wie die unter c) aufgeführte Säure.

Methylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Man erwärmt das Silbersalz der Säure mit Methyljodid und wenig Methanol im Rohr auf 100° (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1199). — Nach Geraniol riechendes Öl. Kp_{10} : 102°. D_4^{20} : 1,0017. $[\alpha]_D^{25}$: -28,0° (unverdünnt). Rotationsdispersion: R., H.

e) **Derivate von Camphan-carbonsäuren-(2)** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$ **unbekannter Herkunft und Substitutionsprodukte von Camphan-carbonsäuren-(2).**

Camphan-carbonsäure-(2)-anhydrid, Hydropinencarbonsäureanhydrid $C_{22}H_{34}O_3 = C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_{17}$ (vgl. H 77; E I 41, 42). B. Beim Erwärmen von nicht näher beschriebenen Camphan-carbonsäure-(2)-chlorid unbekannter Herkunft mit Triäthylamin auf dem Wasserbad (WEDEKIND, WEINAND, *B.* 55, 950). — Existiert in 2 Formen; die aus Benzol erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 184—185° gehen beim Umkrystallisieren aus Alkohol in eine Modifikation vom Schmelzpunkt 207—209° über; dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht bei nochmaligem Umlösen aus Benzol. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen oder Sodalösung eine nicht näher beschriebene Camphan-carbonsäure-(2).

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{17}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von inakt. Camphen-carbonsäure-(1) (S. 65) in Äther + Petroläther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 960). — Krystalle (aus Ligroin). F: 146° (Zers.).



2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{11}H_{16}OCl_2 = C_{10}H_{15}Cl \cdot COCl$ (vgl. E I 42). B. Beim Erhitzen von Camphan-carbonsäure-(2) unbekannter Herkunft mit PCl_5 auf 138—140° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 959, 961). — Flüchtig mit Wasserdampf. $[\alpha]_D^{25}$: +19,1° (Benzol; c = 12). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser inakt. Camphen-carbonsäure-(1).

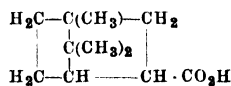
2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid $C_{11}H_{18}ONCl = C_{10}H_{16}Cl \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. E I 42). Zur Konfiguration vgl. HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 958. — B. Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von konzentrierter wäßriger Salzsäure auf inakt. Camphen-carbonsäure-(1)-amid (S. 65) (H., Pf., B. 59, 961). Aus 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid (S. 51) und Ammoniak in Äther (H., Pf., B. 59, 962). — Löslich in Äther (H., Pf., B. 59, 961). — Liefert beim Kochen mit 1 Mol Kaliumacetat oder Silberacetat in Eisessig wieder Camphen-carbonsäure-(1)-amid (HOUBEN, PFANKUCH, B. 60, 593). Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff in wäBr. Alkohol + Pyridin: H., Pf., B. 59, 962. — Hydrochlorid. Unlöslich in Äther (H., Pf., B. 59, 961). Spaltet in Gegenwart von Wasser sofort Chlorwasserstoff ab.

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-nitril, 2-Chlor-2-cyan-camphan $C_{11}H_{16}NCl = C_{10}H_{16}Cl \cdot CN$.

a) 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 171° . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Camphen-carbonsäure-(1)-nitril (S. 65) in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2292). Aus 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 60° (H., Pf.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: $170-171^\circ$. — Liefert beim Kochen mit 1 Mol Silberacetat in Eisessig Camphen-carbonsäure-(1)-nitril (H., Pf., B. 60, 593).

b) 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt $181-182^\circ$. B. Aus Camphen-hydrat-carbonsäure-(1)-nitril (?) (Syst. Nr. 1054) durch Einw. einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung aus konz. Salzsäure und Äther (HOUBEN, PFANKUCH, B. 60, 596; A. 483 [1930], 279, 294). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: $181-182^\circ$. Ist optisch inaktiv. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge entsteht inakt. Camphen-carbonsäure-(1) (H., Pf., B. 60, 596).

10. **1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), Camphan-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.



a) **Rechtsdrehende Camphan-carbonsäure-(3), d-Camphan-carbonsäure-(3)**, Hydrobornylen-carbonsäure $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$ (H 77; E I 42). B. Durch elektrolytische Reduktion von d-Bornylen-carbonsäure-(3) (S. 66) an Quecksilberkathoden in Kaliumcarbonat-Lösung (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 548; R., A. 440, 234). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 90° (R., Br.). $[\alpha]_D^{20}$: +56,0° (Alkohol; p = 8).

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus der Säure und alkoh. Salzsäure oder Schwefelsäure (RUPE, A. 440, 234). Beim Kochen des Chlorids mit Alkohol (R., BRIN, *Helv.* 7, 550). — Kp_{11} : 113° (R., B.); Kp_{10} : 110° (R.). D_4^{20} : 0,9785 (R.). $[\alpha]_D^{20}$: +58,92° (unverdünnt), +59,0° (Benzol; p = 9) (R.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Camphanyl-(3)-carbinol (E II 6, 94) (R., B.).

Ester des 2-Methyl-butanols-(2) $C_{16}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus d-Camphan-carbonsäure-(3)-chlorid und 2-Methyl-butanol-(2) in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, VONAESCH, A. 442, 87). — Flüssigkeit. Kp_9 : $130-130,5^\circ$. D_4^{20} : 0,9503. $[\alpha]_{566,3}^{20}$: +44,24°; $[\alpha]_D^{20}$: +56,34°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +67,09°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +88,40° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentanols-(3) $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, A. 442, 86). — $Kp_{8,5}$: $144-145^\circ$. D_4^{20} : 0,9539. $[\alpha]_{566,3}^{20}$: +31,41°; $[\alpha]_D^{20}$: +39,67°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +46,84°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +60,68° (unverdünnt).

Ester des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 87). — Flüssigkeit. Kp_{11} : $130-131^\circ$. D_4^{20} : 0,9604. $[\alpha]_{566,3}^{20}$: +44,00°; $[\alpha]_D^{20}$: +56,18°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +66,84°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +88,18° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 86). — Flüssigkeit. $Kp_{8,5}$: $144-145^\circ$. D_4^{20} : 0,9629. $[\alpha]_{566,3}^{20}$: +34,71°; $[\alpha]_D^{20}$: +44,03°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +52,13°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +68,10° (unverdünnt).

Ester des 2-Methyl-butin-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 87). — Flüssigkeit. Kp_9 : 130° bis 131° . D_4^{20} : 0,9788. $[\alpha]_{566,3}^{20}$: +35,78°; $[\alpha]_D^{20}$: +45,44°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +53,82°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +70,43° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C \cdot CH$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 86). — Flüssigkeit. $Kp_{8,5}$: $145-146^\circ$. D_4^{20} : 0,9755. $[\alpha]_{566,3}^{20}$: +32,02°; $[\alpha]_D^{20}$: +40,61°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +48,22°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +63,04° (unverdünnt).

Phenylester $C_{17}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Camphan-carbonsäure-(3)-chlorid und Phenol in siedendem Benzol (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 550). — Säulen (aus Alkohol). F: 41°. K_{P13} : 179°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_{10}H_{17} \cdot COCl$ (E I 43). *B.* Aus Camphan-carbonsäure-(3) und Thionylchlorid (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 550). — K_{P11} : 110°. — Liefert beim Behandeln mit Zinkdimethyl in Benzol die rechtsdrehende anomal dispergierende Form und geringere Mengen der rechtsdrehenden normal dispergierenden Form des 3-Acetyl-camphans (E II 7, 117) (R., *A.* 440, 236). Bei der Einw. von Zinkdiäthyl in Benzol entsteht 3-Propionyl-camphan (R., *A.* 440, 235).

b) **Inakt. Camphan-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$.

2-Brom-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3), Bromhydrobornylen-carbonsäure $C_{11}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Aus dl-Bornylen-carbonsäure-(3) beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 23). — Krystalle (aus Pentan oder Ligroin). F: 137°. — Liefert beim Kochen Bornylen, dl-Bornylen-carbonsäure-(3) und das Lacton der inaktiven 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-(3)-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 2461). — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich.

11. **4.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphan-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$.

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4)-amid $C_{11}H_{18}ONCl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 489 [1931], 198. — *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(4) beim Behandeln mit PCl_5 oder Thionylchlorid, Umsetzen mit Ammoniak und Versetzen der Lösung des Reaktionsprodukts mit starker wäßriger Salzsäure (H., *PF.*, *B.* 59, 2294, 2295). — Krystalle (aus Xylol). F: 129—130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, löslich in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium in Eisessig eine Verbindung vom F: 134° bis 135° (H., *PF.*, *B.* 59, 2295).

12. **2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7)** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CO_2H$.

3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7), Camphenhydrobromid-carbonsäure $C_{11}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 77 als 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(6) formulierten Verbindung zu (BREDT, *J. pr.* [2] 131 [1931], 137). — *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(7) (S. 67) beim Behandeln mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 13). — Liefert bei der Destillation mit Wasserdampf sowie beim Erhitzen mit Chinolin im Rohr auf 100° Camphen-carbonsäure-(7).

7. Carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$.

1. **2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylidenessigsäure(?)** $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH \cdot CO_2H$

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (?) (vgl. H 78, Nr. 1). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Behandeln des Äthylesters mit Natrium in siedendem Alkohol (BECHERER, *Helv.* 8, 193). — K_{P11} : 172—174°.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_8(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?) (vgl. H 78). *B.* Beim Kochen von Carvomenthollässigsäureäthylester mit Phosphorsäure (BECHERER, *Helv.* 8, 193). — K_{P11} : 140° bis 142°. — Wird beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol größtenteils verseift.

2. **1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(3), p-Menthen-(3)-essigsäure-(3)** $C_{12}H_{20}O_2 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ $H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CH_3)_2$ (H 78, Nr. 2). K_{P11} : 161—164°

(v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 69). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise in festes und flüssiges Lacton der p-Menthanol-(4)-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 2460) über.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_8(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 78). K_{P10} : 135—137° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 69). D_4^{17} : 0,9518. n_D^{17} : 1,4642. $[\alpha]_D^{17}$: +32,79° (unverdünnt).

¹⁾ Die H 77 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist die optisch aktive Form (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 24).

3. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-hexan-carbonsäure-(1), α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]- δ nanthsäure, n-Amyl- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure** $C_{18}H_{20}O_2 =$

$HC:CH \begin{array}{l} \text{HC} \\ \text{H}_2C \end{array} \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von n-Amyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2942). — Kp_5 : 142—145°. D_4^{20} : 0,9629. n_D^{20} : 1,4659. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 49, 2941.

4. **1.1.2.5-Tetramethyl-2-[β -carboxy-vinyl]-cyclopentan, β -[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure** $C_{12}H_{20}O_2 =$

$CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \begin{array}{l} \text{H}_2C \\ \text{H}_2C \end{array} \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. B. Aus β -Oxy- β -[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure beim Erhitzen auf 260—290°, besser beim Kochen mit Acetanhydrid (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 289). Beim Erwärmen von β -Acetoxy- β -[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (R., L.). — Nadeln von angenehmem Geruch (aus verd. Alkohol). F: 101°. Kp_{10} : 171°. $[\alpha]_D^{20}$: +66,8° (Benzol; $p = 10$). Rotationsdispersion in Benzol: R., L. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, Eisessig und schwer in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Campholsäure. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel β -[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure. Addiert weder Brom noch Bromwasserstoff. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in überschüssiger Sodalösung.

Methylester $C_{13}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure durch Veresterung mit Methanol und Salzsäure oder mit Dimethylsulfat (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 291). — Öl von schwachem, wenig angenehmem Geruch. Kp_{12} : 131—132°.

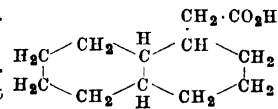
Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus β -Brom- β -[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäureäthylester durch Destillation im Vakuum (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 291). Bei der Einw. von Alkohol auf β -[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäurechlorid (R., L.). — Öl von schwachem, anhaftendem Geruch. Kp_{12} : 149°. D_4^{20} : 0,9307. $[\alpha]_D^{20}$: +57,51° (unverdünnt), +57,1° (Benzol; $p = 10$). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., L.

Chlorid $C_{12}H_{19}OCl = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl$. B. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf die Säure (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 291). — Öl. Kp_{13} : 139°. Raucht schwach an der Luft.

5. **Dekahydro- α -naphthylessigsäure, Dekalin-essigsäure-(1)** $C_{12}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

x-Dibrom-dekalin-essigsäure-(1), Dibromid der Δ^x -Oktalin-essigsäure-(1) $C_{12}H_{15}O_2Br_2 = C_{10}H_{15}Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Einheitlichkeit fraglich. — B. Aus Δ^x -Oktalin-essigsäure-(1) (S. 68) und Brom in Chloroform bei —80° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2842). — Krystalle (aus Chloroform). F: 172° bis 173° (Zers.).

Methylester $C_{13}H_{20}O_2Br_2 = C_{10}H_{15}Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus x-Dibrom-dekalin-essigsäure-(1) und Diazomethan (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2842). — Krystalle (aus Methanol). F: 53°.



6. **Carbonsäure** $C_{15}H_{20}O_2 = C_{11}H_{16} \cdot CO_2H$ aus Cedren. Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) und Norcedrendicarbonsäure (Syst. Nr. 967) zitierte Literatur. — B. Durch Hydrierung der Carbonsäure $C_{15}H_{18}O_2$ aus Cedren (S. 68) bei Gegenwart von Platinoxid in Eisessig, neben anderen Produkten (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 51, 66). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61—62°. Kp_{10} : 121°.

Äthylamid $C_{14}H_{22}ON = C_{11}H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Durch Umsetzung der Säure mit Thionylchlorid in Petroläther und mit Äthylamin in Benzol (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 66). — Krystallisiert langsam. Siedet im Hochvakuum bei 122—124°.

Nitril $C_{12}H_{19}N = C_{11}H_{16} \cdot CN$. B. Durch Erwärmen des Äthylamids mit PCl_5 auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 66). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei 78—80°.

8. **Carbonsäuren** $C_{18}H_{22}O_2$.

1. **1-Cyclohexyl-hexen-(5)-carbonsäure-(3), Allyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, Allyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-essigsäure, α -Allyl- γ -cyclohexyl-buttersäure** $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Beim Erhitzen von Allyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure auf ca. 120° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). —

Kp₂: 125—128°. D₄²⁵: 0,9714. n_D²⁵: 1,4672. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

2. **4-Methyl-1-cyclohexylden-pentan-carbonsäure-(1), Isoamyl-cyclohexylden-essigsäure** C₁₃H₂₂O₂ = H₂C< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ >C:C(CO₂H)·CH₂·CH₂·CH(CH₃)₂.

Isoamyl-cyclohexylden-acetonitril, α-Cyclohexylden-isoheptonitril C₁₃H₂₁N = C₆H₁₀:C(CN):C₆H₁₁. B. Aus Cyclohexylden-cyanessigsäureäthylester durch Einw. von Isoamyljodid und Natriumäthylat-Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2446; vgl. B., K., NORRIS, *Soc.* 123, 1374). — Kp₂₃: 157°. D₄^{20,1}: 0,9037. n_D^{20,1}: 1,4818.

3. **α-[2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylden]-propionsäure(?)**, α-Menthyliden-propionsäure(?) C₁₃H₂₂O₂ = $\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (?). B. Neben wenig β-[p-Menthyl-(2)]-propylalkohol bei der Behandlung des Äthylesters mit Natrium in siedendem Alkohol (BECHERER, *Helv.* 8, 195). — Zähflüssiges Öl von unangenehmem Geruch. Kp₁₂: 173—175°.

Äthylester C₁₅H₂₈O₂ = (CH₃)₂CH·C₆H₄(CH₃):C(CH₃)·CO₂·C₂H₅. B. Bei 1-stdg. Erwärmen von p-Menthanol-(2)-[α-propionsäure]-äthylester mit sirupöser Phosphorsäure (BECHERER, *Helv.* 8, 194). — Dünflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Kp₁₂: 141—142°. — Wird beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol größtenteils verseift und nur in geringem Umfang zu β-[p-Menthyl-(2)]-propylalkohol reduziert.

4. **1-[Δ²-Cyclopentenyl]-heptan-carbonsäure-(1)**, α-[Δ²-Cyclopentenyl]-caprylsäure, **n-Hexyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure** C₁₃H₂₂O₂ = $\begin{smallmatrix} \text{HC} : \text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Verseifung von n-Hexyl-Δ²-cyclopentenyl-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2942). — Kp₃: 150—155°. D₄²⁰: 0,9573. n_D²⁰: 1,4671. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 49, 2941.

5. **Dicyclohexyl-carbonsäure-(2)**, **Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2)**, **2-Cyclohexyl-hexahydrobenzoesäure** C₁₃H₂₂O₂ = $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{HC} < \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$.

a) **Niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2)** C₁₃H₂₂O₂ = C₆H₁₁·C₆H₁₀·CO₂H. B. Durch Hydrierung von 1'.2'.3'.4'.5'.6'-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 949) bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 113; C. 1925 I, 2557). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69°. — Ammoniumsalz NH₄C₁₃H₂₁O₂. Löslich. — Calciumsalz Ca(C₁₃H₂₁O₂)₂. Löslich.

b) **Höherschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2)** C₁₃H₂₂O₂ = C₆H₁₁·C₆H₁₀·CO₂H. B. Durch Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(2) bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 116; C. 1925 I, 2557). — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 89—90°. Kp₄₆: 215°. — Ammoniumsalz NH₄C₁₃H₂₁O₂. Unlöslich. — Calciumsalz Ca(C₁₃H₂₁O₂)₂. Unlöslich.

Chlorid C₁₃H₂₁OCl = C₆H₁₁·C₆H₁₀·COCl. Flüssig. Kp₂₂: 160—161° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 116; C. 1925 I, 2557).

Amid C₁₃H₂₂ON = C₆H₁₁·C₆H₁₀·CO·NH₂. Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 147—148° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 117; C. 1925 I, 2557).

6. **Dicyclohexyl-carbonsäure-(4)**, **Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(4)**, **4-Cyclohexyl-hexahydrobenzoesäure** C₁₃H₂₂O₂ = $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{HC} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$.

a) **Niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(4)** C₁₃H₂₂O₂ = C₆H₁₁·C₆H₁₀·CO₂H. B. Neben der höherschmelzenden Form durch Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(4) bei Gegenwart von Platin in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 21, 277; C. 1924 I, 769). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 76—78°. Die Lösungen der Salze in Wasser schäumen stark. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und Ammoniak das Amid der höherschmelzenden Form (S. 56) und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 164°. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich. — Kaliumsalz. Ziemlich leicht löslich. — Silbersalz. Unlöslich.

b) **Höhererschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(4)** $C_{13}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$. B. s. bei der niedrigerschmelzenden Säure. — Nadeln (aus Eisessig). F: 105° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 21, 277; C. 1924 I, 769). — Die Lösungen der Salze in Wasser schäumen stark. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich. — Kaliumsalz. Ziemlich leicht löslich. — Silbersalz. Unlöslich.

Amid $C_{13}H_{22}ON = C_6H_{11} \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus der höhererschmelzenden und aus der niedrigerschmelzenden Säure durch Behandlung mit Thionylchlorid und mit Ammoniak (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 21, 278; C. 1924 I, 769). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°.

9. Carbonsäuren $C_{14}H_{24}O_2$.

1. **1-Cyclohexyl-hepten-(6)-carbonsäure-(4), Allyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure**, α -**Allyl- δ -cyclohexyl-n-valeriansäure** $C_{14}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Durch Verseifung von Allyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2 : 147—150°. D_4^{25} : 0,9552. n_D^{25} : 1,4708. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

2. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-octan-carbonsäure-(1), α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-pelargonsäure, n-Heptyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure** $C_{14}H_{24}O_2 =$

$$\begin{array}{c} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$$
. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2942). — Kp_2 : 162—165°. D_4^{25} : 0,9499. n_D^{25} : 1,4683. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 49, 2941.

3. **Dicyclohexylessigsäure, Dodekahydrodiphenylessigsäure, Perhydrodiphenylessigsäure** $C_{14}H_{24}O_2 = (C_6H_{11})_2CH \cdot CO_2H$. B. Aus Dicyclohexylacetaldehyd beim Aufbewahren an der Luft, besser beim Leiten von Sauerstoff durch eine alkoh. Lösung, ferner beim Erhitzen mit Silberoxyd in 80%igem Alkohol im Rohr auf 100° (VENUS-DANILOWA, B. 61, 1960; Ж. 61, 62). Beim Kochen von Dicyclohexylbromacetaldehyd (E II 7, 119) mit Silberoxyd in Wasser (DANILOW, V.-D., B. 62, 2657; Ж. 61, 1666, 1672). Durch Hydrierung von Diphenylessigsäure in Gegenwart von Platin (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, B. 54, 1422). Bei der Reduktion von Dicyclohexylglykolsäure mit Jodwasserstoff in Eisessig (D., V.-D., B. 62, 2661; Ж. 61, 1671). — Tafeln, F: 137° (W., W.-L.); Würfel (aus Äther), Krystalle (aus Alkohol oder aus Äther + Petroläther), F: 134—135° (V.-D., B. 61, 1960; D., V.-D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther (W., W.-L.). — Kupfersalz. Hellblaue Nadeln (W., W.-L.). — Silbersalz. Nadeln. Unlöslich in Äther (W., W.-L.). — Calciumsalz $Ca(C_{14}H_{23}O_2)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (V.-D.). — Eisen(III)-salz. Gelbe Nadeln (W., W.-L.). — Weitere Salze: W., W.-L.

Amid $C_{14}H_{25}ON = (C_6H_{11})_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. Plättchen (aus Benzol). F: 188—189° (VENUS-DANILOWA, B. 61, 1961; Ж. 61, 64).

4. **Dicyclohexylmethan-carbonsäure-(2), Perhydro-o-benzyl-benzoesäure** $C_{14}H_{24}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} \rangle CH_2$. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. — B. Durch Hydrierung von 2-Benzyl-benzoesäure in Gegenwart von mit Sauerstoff behandeltem Platin (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, B. 54, 1423). — Sirup. Sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht in Sodalösung. — Gegen Permanganat in Sodalösung beständig. — Salze: W., W.-L.

10. Carbonsäuren $C_{15}H_{26}O_2$.

1. **1-Cyclohexyl-octen-(7)-carbonsäure-(5), Allyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure**, α -**Allyl- ϵ -cyclohexyl-n-capronsäure** $C_{15}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Beim Erhitzen von Allyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure auf ca. 170° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938, 2939). — Kp_2 : 174—176°. D_4^{25} : 0,9531. n_D^{25} : 1,4687. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

2. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-nonan-carbonsäure-(1), α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-caprinsäure, n-Octyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure** $C_{15}H_{26}O_2 =$

$$\begin{array}{c} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$$
. B. Durch Verseifung von n-Octyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2942). — Kp_2 : 170—173°. D_4^{25} : 0,9452. n_D^{25} : 1,4687. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 49, 2941.

3. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-nonan-carbonsäure-(3), α -n-Hexyl- γ -[Δ^2 -cyclopentenyl]-buttersäure, n-Hexyl-[β -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure**

$C_{15}H_{26}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $Kp_{2,3}$: 160—163°. D_4^{20} : 0,9426. n_D^{20} : 1,4697. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

11. Carbonsäuren $C_{16}H_{28}O_2$.

1. **10-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(1), Hydnocarpussäure**

$C_{16}H_{28}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ (H 79; E I 44). V. Die Fettsäuren des Chaulmoograöls (aus *Taractogenos Kurzii*) bestehen zu ca. 60% aus Hydnocarpussäure (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57 [1929], 147). Isolierung aus Chaulmoograöl durch fraktionierte Destillation der freien Säuren unter 1,5—3 mm Druck: DEAN, WRENSHALL, *Am. Soc.* 42, 2634, 2638; vgl. SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2735; SACKS, A., *Am. Soc.* 48, 2396; aus dem Öl von *Hydnocarpus Wightiana* durch fraktionierte Destillation der Äthylester unter ca. 23 mm Druck: PERKINS, CRUZ, REYES, *Ind. Eng. Chem.* 19, 941; *C.* 1927 II, 2069. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinosyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck Dihydro-hydnocarpussäure (SHR., A.). — Das Natriumsalz tötet noch in einer Konzentration 1:100000 *Leprabacillen* und *Tuberkelbacillen* in vitro ab (WALKER, SWEENEY, *J. infect. Diseases* 26, 259; *C.* 1921 I, 158; vgl. a. SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 23, 541; *C.* 1924 I, 2527).

Hydnocarpussäuremethylester $C_{17}H_{30}O_2 = C_6H_7 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 79). Kp_{10} : 182° bis 183° (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737).

Hydnocarpussäureäthylester $C_{18}H_{32}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 79). Kp_{23} : 217° (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2398); Kp_2 : 143—144° (STANLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 51, 1516). D_4^{20} : 0,9087 (ST., A.). n_D^{20} : 1,4582 (ST., A.), 1,4577 (SACKS, A.). $[\alpha]_D^{20}$: +70,5° (Chloroform; c = 2) (ST., A.). — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol in Toluol Hydnocarpylalkohol (E II 6, 99) und höhersiedende Produkte (SACKS, A.; ST., A.). — Einfluß auf den Calcium-, Stickstoff-, Phosphor- und Fettstoffwechsel bei Hunden, Kaninchen und Mäusen: READ, *J. biol. Chem.* 62, 515, 541. Toxische Wirkung: R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* 24, 230; *C.* 1925 I, 717.

2. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(1), n-Nonyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure** $C_{16}H_{28}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung

von n-Nonyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2942). — Kp_3 : 173—176°. D_4^{20} : 0,9436. n_D^{20} : 1,4690. — Wirkung auf *Bac. leprae*: STANLEY, JAY, AD., *Am. Soc.* 51, 1264.

3. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(3), n-Heptyl-[β -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure** $C_{16}H_{28}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $Kp_{2,3}$: 166—168°. D_4^{20} : 0,9358. n_D^{20} : 1,4698. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

4. **1.3-Dicyclohexyl-propan-carbonsäure-(1), α , γ -Dicyclohexyl-buttersäure, Cyclohexyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-essigsäure, Cyclohexyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure** $C_{16}H_{28}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — Kp_4 : 182—186°. D_4^{20} : 0,9915. n_D^{20} : 1,4852. — Wirkung auf *Bac. leprae*: D., A.

12. Carbonsäuren $C_{17}H_{30}O_2$.

1. **11-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(1), λ -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-laurinsäure, Homohydnocarpussäure** $C_{17}H_{30}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. B.

Durch Kochen von 11-Brom-1-[Δ^2 -cyclopentenyl]-undecan mit Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol und Verseifen des entstandenen Nitrils mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2398). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 56—57°. $[\alpha]_D^{20}$: +56,7° (Chloroform; c = 3,3).

2. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(1), α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-laurinsäure, n-Decyl- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure** $C_{17}H_{30}O_2 =$

$HC:CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} H_2C-CH_2 \\ CH-CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Verseifung von n-Decyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p,1,5}$: 183—186°. D_4^{20} : 0,9319. n_D^{20} : 1,4692. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1791.

3. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(3), n-Octyl-[β -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure** $C_{17}H_{30}O_2 =$

$HC:CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} H_2C-CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3 \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p,1,5}$: 174—176°. D_4^{20} : 0,9315. n_D^{20} : 1,4700. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

4. **1,4-Dicyclohexyl-butan-carbonsäure-(2), Hexahydrobenzyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-essigsäure, Cyclohexylmethyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure** $C_{17}H_{30}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — F: 50—51°. $K_{p,5}$: 207—208°. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

13. Carbonsäuren $C_{18}H_{32}O_2$.

1. **12-[Δ^1 -Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(1), Isochaulmoograsäure**

$C_{18}H_{32}O_2 = \begin{array}{l} H_2C-CH \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von Bromdihydrochaulmoograsäure (S. 29), oder besser von deren Äthylester mit alkoh. Kalilauge SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — F: 57—58° (WAGNER-JAUREGG, VOIGT, *B.* 71 [1938], 1978). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Kalilauge bei 18—20° 4-Oxo-hexadecan-dicarbon-säure-(1.16) (SH., A.).

2. **12-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(1), Hydnocarpylessigsäure** $C_{18}H_{32}O_2 = \begin{array}{l} HC:CH \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende Form, d-Chaulmoograsäure, Chaulmoograsäure** $C_{18}H_{32}O_2 = \begin{array}{l} HC:CH \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ (H 80; E I 45). V. Die Fettsäuren des Chaulmoogra-öls bestehen zu ca. 40% aus Chaulmoograsäure (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57 [1929], 147). Chaulmoograsäure bildet den Hauptbestandteil der Fettsäuren des Gorli-Öls aus den Samen von *Oncoba echinata* Oliver (GOULDING, AKERS, *Pr. chem. Soc.* 29 [1913], 197; vgl. ANONYMUS, *C.* 1924 II, 125). Findet sich ferner im Öl aus den Samen von *Hydnocarpus Alcala* (BULL, *C.* 1923 I, 105; PERKINS, CRUZ, *Philippine J. Sci.* 23, 543; *C.* 1924 I, 2550). — B. Aus rechtsdrehendem Hydnocarpylmalonsäurediäthylester durch Verseifen und Erhitzen der entstandenen Säure (STANLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 51, 1518). Neben überwiegenden Mengen Isochaulmoograsäure beim Kochen von Bromdihydrochaulmoograsäure (S. 29) mit alkoh. Kalilauge (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737).

Isolierung aus den Fettsäuren des Chaulmoograöls durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln: HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 162; *C.* 1927 I, 884; durch fraktionierte Destillation unter 1,5—3 mm Druck: DEAN, WRENSHALL, *Am. Soc.* 42, 2634, 2638; durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum: NÄGELI, STEFANO-VITSCH, *Helv.* 11, 627; aus den Fettsäuren des Gorli-Öls durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck: ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] 48, 354. — Tafeln aus Essigester). F: 68° bis 68,5° (SHR., AD., *Am. Soc.* 47, 2736). $[\alpha]_D^{25}$: +62,2° (Chloroform) (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1505).

Chaulmoograsäure racemisiert sich weder bei der Destillation noch bei 2-tägigem Erhitzen auf 250° noch beim Erhitzen mit Alkali (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2729). Gibt bei der Ozonisierung in Eisessig und Zersetzung des Ozonids mit Zinkstaub und Essigsäure in Äther v.o.-Diformyl-palmitinsäure (E II 3, 470) (SHR., AD., *Am. Soc.* 47, 2738). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck Dihydrochaulmoograsäure (SHR., AD., *Am. Soc.* 47, 2726). Gibt beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Alkohol + Eisessig das Anhydrid der 12-[2-Hydroxymercuri-3-äthoxy-cyclopentyl]-dodecan-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 2354) (DEAN, WRENSHALL, FUJIMOTO, *Am. Soc.* 47, 405). — Kaliumsalz. Stabilität von Emulsionen: HARKINS, *C.* 1928 II, 229.

Chaulmoograsäure-methylester $C_{19}H_{34}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 80). Kp_{10} : 198° bis 199° (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2736). — Beim Ozonisieren und Zersetzen des Ozonids mit Zinkstaub und Eisessig in Äther erhält man *rac*-Diformyl-palmitinsäure-methylester (E II 3, 470) (SHR., A., *Am. Soc.* 47, 2738).

Chaulmoograsäure-äthylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 80; E I 45). *B.* Beim Kochen von Chaulmoograöl mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 627; *C.* 1924 II, 2063). — D_{20}^0 : 0,901; n_D^{20} : 1,4559; α_D^{20} : +40,5° (unverdünnt; $l = 1$ dm) (*P.*). — Wird durch Natrium und Alkohol zu Chaulmoogrylalkohol (E II 6, 100) reduziert (VAN DYKE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2393). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 100—165° Chaulmoograsäurehydrazid und mit steigender Temperatur zunehmende Mengen 4-Amino-3,5-di-homohydnocarpyl-1,2,4-triazol (?) (Syst. Nr. 3809) (NÄGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 636). Reagiert beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Alkohol + Eisessig analog Chaulmoograsäure (DEAN, WRENSHALL, FUJIMOTO, *Am. Soc.* 47, 406). — Therapeutische Wirksamkeit jod- und kreosothaltiger Chaulmoograsäureäthylester-Präparate: WADE, *Philippine J. Sci.* 26, 21; *C.* 1925 I, 2022.

Chaulmoograsäure-propylester $C_{21}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chaulmoograöl mit Propylalkohol und konz. Schwefelsäure (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 631; *C.* 1924 II, 2063). — D_{20}^0 : 0,901. n_D^{20} : 1,4574. α_D^{20} : +33,1° (unverdünnt; $l = 1$ dm).

Chaulmoograsäure-isopropylester $C_{21}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Propylester (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 631; *C.* 1924 II, 2063). — D_{20}^0 : 0,894. n_D^{20} : 1,4535. α_D^{20} : +37,8° (unverdünnt; $l = 1$ dm).

Chaulmoograsäure-butylester $C_{22}H_{40}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Propylester (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 634; *C.* 1924 II, 2063). — D_{20}^0 : 0,901. n_D^{20} : 1,4573. α_D^{20} : +33,6° (unverdünnt; $l = 1$ dm).

Chaulmoograsäure-isoamylester $C_{23}H_{42}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Propylester (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 634; *C.* 1924 II, 2063). — D_{20}^0 : 0,894. n_D^{20} : 1,4569. α_D^{20} : +32,9° (unverdünnt; $l = 1$ dm).

Chaulmoograsäure-octyl-(2)-ester $C_{26}H_{48}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Chaulmoograsäure mit Octanol-(2) und Chlorwasserstoff in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 163; *C.* 1927 I, 884). — Öl von charakteristischem Geruch. Siedet im Hochvakuum bei 214,6° (korr.).

Chaulmoograsäure-allylester $C_{21}H_{36}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 164; *C.* 1927 I, 884). — Kp_3 : 222,3° (korr.). — Wachstumshemmende Wirkung auf *Bac. tuberculosis*: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 25, 130; *C.* 1925 I, 2699.

Chaulmoograsäure-phenylester $C_{24}H_{36}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäure und Phenol bei Gegenwart von Phosphoroxchlorid bei 120—135° (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 165; *C.* 1927 I, 884). — Krystalle (aus Alkohol). F : 40°. Siedet im Hochvakuum bei ca. 233°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Chaulmoograsäure-[2,4-dichlor-phenylester] $C_{24}H_{34}O_2Cl_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und 2,4-Dichlorphenol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 110° (DE SANTOS, WEST, *Philippine J. Sci.* 38, 294; *C.* 1929 II, 986). — Krystalle (aus Methanol). F : 53,1—55,1°. Kp_4 : ca. 203°.

Chaulmoograsäure-[2,4-dibrom-phenylester] $C_{24}H_{34}O_2Br_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und 2,4-Dibromphenol bei 130° (DE SANTOS, WEST, *Philippine J. Sci.* 38, 295; *C.* 1929 II, 986). — Krystalle (aus Methanol). F : 57,2—60,2°.

Chaulmoograsäure-o-tolyester $C_{25}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 165, 166; *C.* 1927 I, 884). — Siedet im Hochvakuum bei 218,8° (korr.).

Chaulmoograsäure-m-tolyester $C_{25}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Siedet im Hochvakuum bei 207,4° (korr.) (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* 31, 167; *C.* 1927 I, 884).

Chaulmoograsäure-p-tolyester $C_{25}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Wurde nicht rein erhalten. Siedet im Hochvakuum bei etwa 207° (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 166; *C.* 1927 I, 884).

Resorcin-dichaulmoogroat $C_{42}H_{66}O_4 = (C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_4$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und dem Monokaliumsalz des Resorcins in Äther (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1507). — Blättchen (aus Petroläther). F : 51°. $[\alpha]_D^{25}$: +45,9° (Chloroform; $c = 2,3$). Sehr leicht löslich in heißem Petroläther, Äther und Aceton, schwer in Alkohol.

Hydrochinon-dichaulmoogroat $C_{42}H_{66}O_4 = (C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_4$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und Hydrochinon bei 120° (DE SANTOS, WEST, *Philippine J. Sci.* 38, 296; *C.* 1929 II, 986). — Krystalle (aus Methanol). F : 54,1—57,2°.

Glycerin-trichaulmoogroat, Trichaulmoogrin $C_{57}H_{98}O_6 = (C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_3CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_7$. *B.* Durch Erhitzen von Chaulmoograsäure mit Glycerin auf 100° unter 20—25 mm Druck im Kohlendioxidstrom (ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] 48, 351, 355). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 45°. *D*₄²⁰: 0,9437. *n*_D²⁰: 1,4764. $[\alpha]_D^{20}$: +54,8°.

Chaulmoogroyl-milchsäuremethylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und Milchsäuremethylester bei 120—140° (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* 35, 406; *C.* 1928 II, 1324). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 51—54°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in der Wärme.

Chaulmoogroyl-milchsäureäthylester $C_{23}H_{40}O_4 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und Milchsäureäthylester bei 140—160° (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* 35, 407; *C.* 1928 II, 1324). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 54—57°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in der Wärme.

Chaulmoograsäurechlorid, Chaulmoogroylchlorid $C_{18}H_{31}OCl = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot Cl$. *B.* Durch Behandlung von Chaulmoograsäure mit Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1506) oder in der Wärme (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* 32, 36; *C.* 1927 I, 2726) oder mit Thionylchlorid bei 55° (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 633). — Zersetzt sich bei der Destillation unter 14 mm Druck; bei 2 mm Druck erfolgt starkes Schäumen (N., St.). Gibt mit überschüssigem Hydrazinhydrat je nach den Bedingungen N,N'-Dichaulmoogroyl-hydrazin oder Chaulmoograsäurehydrazid (N., St.).

Chaulmoograsäureamid $C_{18}H_{33}ON = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH_2$ (*H* 80). Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* 32, 36; *C.* 1927 I, 2726). — Gibt bei der Einw. von Natriumhypochlorit in wäbr. Methanol in der Kälte oder bei 75° geringe Mengen einer bei 81,5° schmelzenden Verbindung (Krystalle aus Aceton) (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 655).

Chaulmoograsäure-butylamid $C_{22}H_{41}ON = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoograsäureamid mit Butylamin auf ca. 170° (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* 33, 267; *C.* 1927 II, 2294). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 100—102,5°.

Chaulmoograsäure-isobutylamid $C_{22}H_{41}ON = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* 33, 267; *C.* 1927 II, 2294). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). *F.*: 94,5—99°.

Chaulmoograsäurehydrazid $C_{18}H_{34}ON_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung von Chaulmoograsäurechlorid in absol. Äther zu einer alkoh. Lösung von 3 Mol Hydrazinhydrat bei —2°, neben N,N'-Dichaulmoogroyl-hydrazin (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 634). Neben geringeren Mengen 4-Amino-3,5-dihomohydnocarpyl-1,2,4-triazol(?) bei 30-stdg Erhitzen von Chaulmoograsäure-äthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 120—140° (N., St., *Helv.* 11, 637, 639). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 92°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Wird aus alkoh. Lösung durch Wasser gallertartig gefällt. $[\alpha]_D^{20}$: +28,3° (Chloroform; *c* = 2,4). — Geht bei 5-stdg. Erhitzen auf 160° in 4-Amino-3,5-dihomohydnocarpyl-1,2,4-triazol(?) über. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme. — Hydrochlorid $C_{18}H_{34}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Sintert bei 115—120°, zersetzt sich bei 130°. Löslich in verd. Alkohol sowie in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser.

Chaulmoograsäure-benzylidenhydrazid $C_{26}H_{38}ON_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäurehydrazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 641). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 89,5—91°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Chaulmoograsäure-salicylidenhydrazid $C_{26}H_{38}O_2N_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 641). — Grünliche Krystalle. *F.*: 109°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Äther.

N,N'-Dichaulmoogroyl-hydrazin $C_{36}H_{64}O_2N_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_7$. *B.* Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat auf Chaulmoograsäurechlorid ohne Lösungsmittel, zuletzt auf dem Wasserbad, oder in Wasser oder Benzol bei 0° (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 633). Aus Chaulmoograsäurehydrazid und Chaulmoograsäurechlorid in siedendem Benzol (N., St., *Helv.* 11, 635). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 127°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Chaulmoograsäureazid $C_{18}H_{31}ON_3 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Behandlung von Chaulmoograsäurehydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure in verd. Alkohol unter Kühlung (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 646). Über Bildung durch Umsetzung von Chaulmoogra-

säurechlorid mit frisch dargestelltem Natriumazid in Äther vgl. N., Sr., *Helv.* 11, 650, 652, 654. — Fest. Löslich in Äther. — Zerfällt beim Aufbewahren in trockenem Zustand unter Bildung von Homohydnocarpylisocyanat(?) (N., Sr., *Helv.* 11, 646). Beim Kochen mit Wasser erhält man N.N'-Dihomohydnocarpyl-harnstoff; einige Präparate ergaben statt dessen eine Verbindung vom Schmelzpunkt 110° (Krystalle aus Alkohol; $[\alpha]_D^{25} + 43,6^\circ$ in Chloroform) (N., Sr., *Helv.* 11, 647, 651, 654). Mit siedendem Alkohol bildet sich Homohydnocarpyl-carbamidsäure-äthylester (N., Sr., *Helv.* 11, 647, 650).

b) **Inaktive Form, dl-Chaulmoograsäure** $C_{18}H_{32}O_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} : \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}.$$
 B. Man löst 12- $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -dodecanon-(11)-carbon-säure-(1) in Natriumäthylat-Lösung, engt auf dem Wasserbad ein und erhitzt mit Hydrazinhydrochlorid unter Druck auf 195—205° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 1076). — Krystalle (aus Petroläther). Gleicht der d-Chaulmoograsäure. F: 68,5°. Gibt mit d-Chaulmoograsäure keine Schmelzpunktsdepression. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder essigsaurer Lösung 3-Oxo-pentadecan-dicarbonsäure-(1.15).

3. **1- $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -dodecan-carbonsäure-(1), α - $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -tridecylsäure, n-Undecyl- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure** $C_{18}H_{32}O_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} : \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CH}_3.$$
 B. Durch Verseifung von n-Undecyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — F: 36—38°. $K_{P_{1,5}}$: 188—190°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1791.

4. **1- $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -dodecan-carbonsäure-(3), n-Nonyl- $[\beta\text{-}(\Delta^2\text{-cyclopentenyl})\text{-äthyl}]$ -essigsäure** $C_{18}H_{32}O_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} : \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}_3.$$
 B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — K_{P_2} : 183—185°. D_4^{20} : 0,9269. n_D^{20} : 1,4701. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

5. **1.5-Dicyclohexyl-pentan-carbonsäure-(3),⁷Bis- $[\beta\text{-cyclohexyl-äthyl}]$ -essigsäure, Bis-[hexahydro- β -phenäthyl]-essigsäure** $C_{18}H_{32}O_2 = (C_6H_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}.$ B. Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — F: 73—76°. $K_{P_{1,5}}$: 210—213°. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.

14. Carbonsäuren $C_{19}H_{34}O_2.$

1. **13- $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -tridecan-carbonsäure-(1), ν - $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -myristinsäure, Homochaulmoograsäure** $C_{19}H_{34}O_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} : \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CO}_2\text{H}.$$
 Rechtsdrehende Form. B. Durch Verseifung des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2397). — Krystalle (aus Ligroin). F: 66—67°. $[\alpha]_D + 54,0^\circ$ (Chloroform; c = 3,4).

Nitril, Chaulmoogrylcyanid $C_{19}H_{33}N = C_8H_7 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CN}.$ B. Beim Kochen von Chaulmoogrylbromid (E II 5, 76) mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2397). — F: 24,5°. $K_{P_{1,5}}$: 230°. D_4^{20} : 0,8928. n_D^{20} : 1,4691. $[\alpha]_D + 49,5^\circ$ (Chloroform; c = 6).

2. **1- $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -tridecan-carbonsäure-(1), α - $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -myristinsäure, n-Dodecyl- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure** $C_{19}H_{34}O_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} : \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CH}_3.$$
 B. Durch Verseifung von n-Dodecyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — F: 38—39°. K_{P_2} : 202—204°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1791; STANLEY, JAY, AD., *Am. Soc.* 51, 1263.

3. **1- $[\Delta^2\text{-Cyclopentenyl}]$ -tridecan-carbonsäure-(3), n-Decyl- $[\beta\text{-}(\Delta^2\text{-cyclopentenyl})\text{-äthyl}]$ -essigsäure** $C_{19}H_{34}O_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} : \text{CH} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{CH}_3.$$
 B. Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{P_{1,5}}$: 186—188°. D_4^{20} : 0,9227. n_D^{20} : 1,4702. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

4. **1.6 - Dicyclohexyl - hexan - carbonsäure - (3), [β - Cyclohexyl - äthyl] - [γ - cyclohexyl - propyl] - essigsäure** $C_{18}H_{34}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_{11}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — F: 46,5—47°. Kp_3 : 213—214°. — Wirkung auf *Bac. leprae*: D., A.

5. **Tetrahydronoragathensäure** $C_{19}H_{34}O_2 = C_{18}H_{33} \cdot CO_2H$. B. Durch Hydrierung von Noragathensäure (Syst. Nr. 946) bei Gegenwart von Platinoxid in Essigester (RUZICKA, HOSKING, A. 469, 191). — Tafeln (aus Essigester oder Methanol). F: 133°. $[\alpha]_D$: +50,3° (Alkohol; $p = 2$).

Methylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_{18}H_{33} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in siedendem Äther (RUZICKA, HOSKING, A. 469, 192). — Krystalle (aus Methanol). F: 52—53°. $Kp_{0,3}$: 141—142. D_4^{20} : 0,9411. n_D^{20} : 1,4693. $[\alpha]_D$: +53,7° (Alkohol; $p = 5,5$).

15. Carbonsäuren $C_{20}H_{36}O_2$.

1. **14 - [Δ^2 - Cyclopentenyl] - tetradecan - carbonsäure - (1), ξ - [Δ^2 - Cyclopentenyl] - pentadecylsäure, Chaulmoogrylessigsäure** $C_{20}H_{36}O_2 =$

$\begin{array}{c} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. B. Beim Kochen von Chaulmoogrymalonsäure mit Xylol (VAN DYKE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2394). — Krystalle (aus Petroläther oder 80%igem Alkohol). F: 72—73°. $[\alpha]_D$: +43,3° (Chloroform; $c = 4,5$).

2. **1 - [Δ^2 - Cyclopentenyl] - tetradecan - carbonsäure - (3), n - Undecyl - [β - (Δ^2 - cyclopentenyl) - äthyl] - essigsäure** $C_{20}H_{36}O_2 =$

$\begin{array}{c} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung von 1 - [Δ^2 - Cyclopentenyl] - tetradecan - dicarbonsäure - (3,3) - diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $Kp_{1,3}$: 190—193°. D_4^{20} : 0,9196. n_D^{20} : 1,4703. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

3. **1.7 - Dicyclohexyl - heptan - carbonsäure - (3), [β - Cyclohexyl - äthyl] - [δ - cyclohexyl - butyl] - essigsäure** $C_{20}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_{11}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — Kp_4 : 221° bis 223°. D_4^{20} : 0,9647. n_D^{20} : 1,4831. — Wirkung auf *Bac. leprae*: D., A.; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

4. **1.7 - Dicyclohexyl - heptan - carbonsäure - (4), Bis - [γ - cyclohexyl - propyl] - essigsäure** $C_{20}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_{11}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — F: 42,5—45°. Kp_3 : 216—218°. — Wirkung auf *Bac. leprae*: D., A.; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

16. Carbonsäuren $C_{21}H_{38}O_2$.

1 - [Δ^2 - Cyclopentenyl] - pentadecan - carbonsäure - (3), n - Dodecyl - [β - (Δ^2 - cyclopentenyl) - äthyl] - essigsäure $C_{21}H_{38}O_2 =$

$\begin{array}{c} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — F: 30—31,5°. $Kp_{1,5}$: 199—203°. — Wirkung auf *Bac. leprae*: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_7H_{12}O_2$.

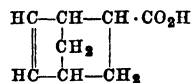
Cyclohexadien - (1.3) - carbonsäure - (1) - äthylester, $\Delta^{1,3}$ - Dihydrobenzoesäureäthylester $C_9H_{12}O_2 = HC \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH-CH \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Elektrolyse von Benzoesäure in schwefelsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung an Bleielektroden bei 0,01 Amp./cm² (BAUR, MÜLLER, *Z. El. Ch.* 34, 99; SOMLO, *Z. El. Ch.* 35, 264; vgl. a. FICHTER, STEIN, *Helv.* 12, 822). — Öl (S.). — Liefert beim Behandeln mit 10%iger alkoholischer Kalilauge $\Delta^{1,3}$ - Dihydrobenzoesäure (vgl. H 81) (S.).

2. Carbonsäuren $C_8H_{10}O_2$.

1. **2-Methyl-cyclohexadien-(2.6)-carbonsäure-(1), 2-Methyl- $\Delta^{2.6}$ -dihydrobenzoesäure, $\Delta^{2.6}$ -Dihydro-*o*-toluylsäure** $C_8H_{10}O_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH:C(CH}_3\text{)} \\ \text{CH}_2\text{---CH} \end{array} > C \cdot CO_2H$.

B. Beim Kochen von 5.6-Dihydro-phthalid mit gelbem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (MAZZA, CALD, G. 57, 315). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 175° (Zers.). Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure, Essigsäure und Oxalsäure. — $AgC_8H_9O_2$.

2. **Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2), 2.5-Methylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure** $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von Acrylsäure mit Cyclopentadien in Äther (DIELS, ALDER, A. 460, 117). — Krystalline Masse. Schmilzt bei Handwärme. Kp_{22} : 132—134°. — Entfärbt Permanganat in Sodalösung sofort. Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Sodalösung 2.5-Methylen-hexahydrobenzoesäure.

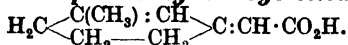
**3. Carbonsäuren $C_9H_{12}O_2$.**

1. **Cyclohexylpropiolsäure** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_{11} \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$.

Amid $C_9H_{12}ON = C_6H_{11} \cdot C \cdot C \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Hydrolyse des Nitrils mit einer Mischung aus je 1 Vol. konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (GRIGNARD, PERRICHON, A. ch. [10] 5, 32). — Nadeln. F: 103—104°. — Fällt alkoh. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung.

Nitril, Cyclohexyl-cyan-acetylen $C_9H_{11}N = C_6H_{11} \cdot C \cdot C \cdot CN$. B. Durch Umsetzung von Cyclohexylacetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan in Äther (GRIGNARD, PERRICHON, A. ch. [10] 5, 31). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{21} : 96°. D_4^{20} : 0,9468. n_D^{20} : 1,4947.

2. **[3-Methyl- Δ^3 -cyclohexenyliden]-essigsäure** $C_9H_{12}O_2 =$



Äthylester $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 82; E I 45). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1476,7 kcal/Mol (ROTH, MURAWSKI in Landolt-Börnst. H, 1611).

Nitril $C_9H_{11}N = CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot CH \cdot CN$. B. Aus dem Methylester oder dem Äthylester der [3-Methyl- Δ^3 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure beim Verseifen mit siedender wäbrig-alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Kochen mit 15%iger Salzsäure oder Erhitzen mit Wasser auf 180° (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 1576). — Flüssigkeit. Kp_{10} : 118°.

3. **1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl- $\Delta^{1.5}$ -dihydrobenzoesäure** $C_9H_{12}O_2 = H_2C \begin{array}{c} CH:C(CH_3) \\ CH_2 \cdot C(CH_3) \end{array} > C \cdot CO_2H$. Einheitlichkeit fraglich. — B. Beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-2.6-dimethyl-hexahydrobenzoesäure mit überschüssiger 0,1*n*-Alkalilauge auf dem Wasserbad (HUFFERD, NOYES, Am. Soc. 43, 932). — Vaselineartige Masse. Kp_{25} : 155—160°. Sehr schwer löslich in heißem Petroläther. — Entfärbt Permanganat-Lösung rasch. Addiert Brom in Chloroform. Beim Behandeln mit heißem Wasser erhält man 2.6-Dimethyl-benzoesäure. Bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure werden 47% der Säure verestert.

4. **1.1.2-Trimethyl-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(3), Dehydroisolaurenolsäure** $C_9H_{12}O_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \cdot C(CH_3) \\ HC=CH \end{array} > C \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von PERKIN (Soc. 73 [1898], 826; 83 [1903], 847) beschriebenen β -Camphylsäure (H 83) zu (LEWIS, SIMONSEN, Soc. 1936, 734).

5. **1.1.5-Trimethyl-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(2), Dehydro- α -campholytsäure** $C_9H_{12}O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \\ HC=CH \end{array} > C \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von PERKIN (Soc. 73 [1898], 847) beschriebenen α -Camphylsäure (H 83) zu (LEWIS, SIMONSEN, Soc. 1936, 734).

4. Carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_2$.

1. **3-Cyclohexyl-propin-(1)-carbonsäure-(1), 4-Cyclohexyl-butin-(2)-säure-(1), Cyclohexyltetrolsäure** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$ (E I 46). Zur Bildung aus der Natriumverbindung des 3-Cyclohexyl-propins-(1) und Kohlendioxyd vgl. BOURGUEL, A. ch. [10] 3 [1925], 386. — F: 69—71°.

2. **1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-[α -propionsäure]-(3), α -[3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-propionsäure** $C_{10}H_{14}O_2 = H_2C \begin{array}{c} C(CH_3):CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad CH \end{array} C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

α -[3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-propionitril $C_{10}H_{13}N = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. B. Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α -[3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]- α -cyan-propionsäuremethylester bei ca. 35° (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 1576). — Flüssigkeit. K_{p11} : 126°.

3. **4-Isopropenyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Perillasäure** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot HC \begin{array}{c} CH_2 \quad CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} C \cdot CO_2H$.

Nitril der rechtsdrehenden Perillasäure $C_{10}H_{13}N = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_8 \cdot CN$. B. Aus dem Oxim des rechtsdrehenden Perillaaldehyds (E II 7, 130) durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WILJAMS, Ж. 61, 1574; C. 1930 I, 2086). — K_{p11} : 116—117°. D_4^{20} : 0,9487. n_D^{20} : 1,4982. $[\alpha]_D^{20}$: +114,2°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Dihydroperillamin, eine Verbindung $C_{10}H_{21}ON$ (F: 115—116,5°) und andere Produkte.

4. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure** $C_{10}H_{14}O_2 = H_2C \begin{array}{c} HC:CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Beim Erhitzen von Allyl- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, Am. Soc. 49, 521). — K_{p20} : 158—160°.

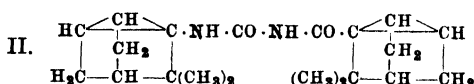
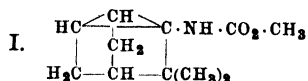
5. **2.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(1), Tricyclensäure**, Tricyclencarbonsäure $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.
$$\begin{array}{c} HC \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CH \end{array} C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH \quad C(CH_3)_2 \end{array}$$

Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 48). B. Aus Tricyclensäure und siedender methylalkoholischer Schwefelsäure (LIPP, B. 53, 776). — Kristalle von angenehmem Geruch und mentholartigem Geschmack. F: 38°. K_{p14} : 99° (korr.). D_4^{20} : 1,03. n_D^{20} : 1,4695. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Tricyclol (E II 6, 105).

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 86; E I 48). Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad Tricyclol (KOMPPA, B. 62, 1368).

Chlorid $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot COCl$ (H 86). B. Aus Tricyclensäure und PCl_5 , am besten in Petroläther (LIPP, B. 53, 774; L., PADBERG, B. 54, 1321). — F: ca. 40°. $K_{p11,5}$: 104°; $K_{p13,5}$: 107,5°.

Amid $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 87). F: 117—118° (korr.) (LIPP, B. 53, 774). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Natriummethylat-Lösung Carbomethoxyamino-apocyclen (Formel I; Syst. Nr. 1596) und geringere Mengen „Tricycloyl-apotricycyl-harnstoff“ (Formel II; Syst. Nr. 1596) (L., PADBERG, B. 54, 1322).



Nitril $C_{10}H_{13}N = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CN$. B. Aus dem Amid durch Behandlung mit PCl_5 (LIPP, B. 53, 774). — Paraffinartige Masse von campherähnlichem Geruch. Schmilzt unscharf bei 65—70°. K_{p12} : 100—102° (korr.). Sublimierbar. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol ω -Amino-tricyclen.

6. **Carbonsäure** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_{13} \cdot CO_2H$ aus Longifolsäure. B. Bei der Oxydation von Longifolsäure (S. 69) mit Permanganat in heißer Sodalösung (SIMONSEN, Soc. 123, 2658). — Prismen (aus Eisessig). F: 244°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in Eisessig und Essigester.

5. Carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_2$.

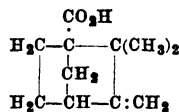
1. **4-Cyclohexyl-butin-(1)-carbonsäure-(1), 5-Cyclohexyl-pentin-(2)-säure-(1)** $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des 4-Cyclohexyl-butins-(1) in Toluol (BOURGUEL, C. r. 179, 688; A. ch. [10] 3, 387). — F: 37,5—39°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

2. **2.2-Dimethyl-3-carboxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphen- ω -carbonsäure**, Camphenyldenessigsäure $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 49). Beim Einleiten von
$$\begin{array}{c} H_2C \quad CH \quad C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH \quad C \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$$

Chlorwasserstoff in die essigsäure Lösung erhält man Chlorcamphenilylessigsäure (S. 49) (LANGLOIS, *Bl.* [4] 41, 386). Liefert mit 87%iger Ameisensäure bei kurzem Kochen oder beim Aufbewahren bei 25° das Lacton der 2,2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 2461); bei längerem Erhitzen sowie bei höherer Temperatur entsteht Ameisensäure-isobornylester.

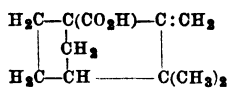
3. 2,2 - Dimethyl - 3 - methylen - bicyclo - [1.2.2] - heptan-

carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 489 [1931], 198. — *B.* Aus Camphanol-(2)-carbonsäure-(4) oder besser aus 2-Acetoxy-camphan-carbonsäure-(4) beim Erhitzen zum Sieden (H., *Fr.*, *B.* 59, 2293). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 159—160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Camphen-oxyd-carbonsäure-(4)(?) (Syst. Nr. 2574) und eine Verbindung $C_{11}H_{16}O_4$, die sich oberhalb 300° zersetzt. Bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium in Eisessig entsteht Dihydrocamphen-carbonsäure-(4) (S. 50). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther Camphen-chlorhydrat-carbonsäure-(4) (S. 50); analog erhält man mit Bromwasserstoff in Eisessig Camphenbromhydrat-carbonsäure-(4). Mit Brom in Petroläther bildet sich das Dibromid der Camphen-carbonsäure-(4) (S. 50). Beim Behandeln mit Thionylchlorid und PCl_5 , Umsetzen mit Ammoniak und Versetzen der Lösung des Reaktionsprodukts mit starker wäßriger Salzsäure erhält man 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4)-amid (S. 53). Camphen-carbonsäure-(4) gibt mit Quecksilber(II)-acetat eine gelbliche, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Verbindung, die durch Säuren zersetzt wird.



4. 3,3 - Dimethyl - 2 - methylen - bicyclo - [1.2.2] - heptan-

carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. E I 50). *B.* Optisch-inaktive Präparate entstehen beim Behandeln von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid (S. 51) mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 959) und beim Kochen des Amids (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (H., *Fr.*, *A.* 483 [1930], 283). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 109—110° (H., *Fr.*, *B.* 59, 959). Läßt sich mit Hilfe von Brucin in nicht näher beschriebene optisch-aktive Komponenten ($[\alpha]_D$: +28,1° und —23,0° in Alkohol) zerlegen (H., *Fr.*, *B.* 59, 961). — Gibt bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung di-Camphenonsäure (Syst. Nr. 1285) (H., *Fr.*, *B.* 59, 959). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther + Petroläther 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2) (S. 51) (H., *Fr.*, *B.* 59, 960). Bei der Einw. von Brom in Petroläther unter Kühlung entsteht das Dibromid der Camphen-carbonsäure-(1) (S. 50) (H., *Fr.*, *B.* 59, 2290). Bei der Behandlung mit Ameisensäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder Zinkchlorid erhält man 2-Formyloxy-camphan-carbonsäure-(4) (H., *Fr.*, *B.* 59, 2292; vgl. H., *Fr.*, *A.* 489 [1931], 198).



Camphen-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{17}\text{ON} = C_{10}H_{15}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ (E I 50) (von PASSERINI, *G.* 55, 564 als 2-Oxy-2-cyan-camphan angesehen). Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 483 [1930], 273; vgl. a. GANDINI, *G.* 69 [1939], 192. — *B.* Aus 2-[Nitroso-hydroxylamino]-2-cyan-camphan (Syst. Nr. 2221) beim Schmelzen (PASSERINI, *G.* 55, 564), beim Erwärmen mit Wasser oder beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak (H., *Fr.*, *B.* 60, 596, 597; *A.* 483, 281). Beim Kochen von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid (S. 52) mit Kaliumacetat oder Silberacetat in Eisessig (H., *Fr.*, *B.* 60, 593). — *F.*: 209—210° (PA.). — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther ein nicht näher beschriebenes Hydrochlorid $C_{11}H_{17}\text{ON} + \text{HCl}$; beim Auflösen in konz. Salzsäure erhält man das Hydrochlorid des 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amids (S. 52) (H., *Fr.*, *B.* 59, 960, 961; *A.* 483, 283). Gibt bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in wenig Phosphoroxychlorid und mit Natriumacetat und Eisessig Camphen-carbonsäure-(1)-nitril (H., *Fr.*, *B.* 59, 2291). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht α -Brom-camphen-carbonsäure-(1)-amid (S. 66) (H., *Fr.*, *B.* 59, 2291). Die Angaben von PASSERINI (*G.* 55, 564, 565) über Verseifung mit siedender konzentrierter Salzsäure oder 40%iger Schwefelsäure ließen sich nicht bestätigen (H., *Fr.*, *A.* 483, 283). Bei längerem Erhitzen mit Trichloressigsäure bildet sich 2-Trichloracetoxy-camphan-carbonsäure-(4)-amid (H., *Fr.*, *B.* 59, 2293; vgl. a. H., *Fr.*, *A.* 489 [1931], 198).

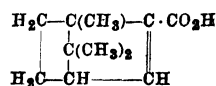
Camphen-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-camphen $C_{11}H_{15}\text{N} = C_{10}H_{15}\cdot\text{CN}$. *B.* Bei aufeinanderfolgendem Erwärmen von Camphen-carbonsäure-(1)-amid mit Phosphorpentachlorid in wenig Phosphoroxychlorid und mit Natriumacetat und Eisessig (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2291). Aus 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 171° (S. 52) beim Kochen mit Silberacetat in Eisessig (H., *Fr.*, *B.* 60, 593). — *F.*: 77—79°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (H., *Fr.*, *B.* 59, 2291). — Geht beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther wieder in 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 171° über (H., *Fr.*, *B.* 59, 2292).

Camphen-carbonsäure-(1)-hydrazid $C_{11}H_{15}\text{ON}_2 = C_{10}H_{15}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem Camphen-carbonsäure-(1)-methylester und Hydrazinhydrat in

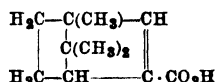
siedendem Alkohol (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2293). — Krystalle. F: 103°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Petroläther, Äther und Wasser. — Hydrochlorid. Schmilzt unter Zersetzung bei 115–120°.

x-Brom-camphen-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{16}ONBr = C_{10}H_{14}Br \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Camphen-carbonsäure-(1)-amid und Brom in Eisessig unter Kühlung mit Wasser (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2291). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 232°.

5. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbon-säure-(2), Bornylen-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. E I 50). Eine als rechtsdrehende Bornylen-carbonsäure-(2) angesehene Verbindung erhielt PASSERINI (G. 54, 542) durch Einw. von Phenylisocyanid auf Pernitrosocampher (E II 7, 99) und Hydrolyse des entstandenen Anilids (Syst. Nr. 1610) mit siedender alkoholischer Kalilauge. — Nadeln (durch Destillation mit Wasserdampf). F: 65–66°. $[\alpha]_D^{25}$: +66,2° (Essigester; c = 8). Löslich in Aceton und Äther. — Liefert bei der Hydrierung in Äther bei Gegenwart von Platinschwarz eine Camphan-carbonsäure-(2) (S. 50, Nr. 9b).



6. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbon-säure-(3), Bornylen-carbonsäure-(3), $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.



a) **Rechtsdrehende 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbon-säure-(3), d-Bornylen-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2H$ (H 88; E I 50). B. Beim Verseifen des Anhydrids (s. S. 67) mit alkoh. Kalilauge (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 548). — $[\alpha]_D^{20}$: +139,9° (Alkohol; p = 10), +147,5° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Alkohol und in Benzol: R., A. 440, 228. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an Quecksilberkathoden in Kaliumcarbonat-Lösung d-Camphan-carbonsäure-(3) (S. 52) (R., Br., R.).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 51). D_4^{20} : 0,9834 (RUPE, A. 440, 229). $[\alpha]_{589,3}^{20}$: +91,78°; $[\alpha]_D^{20}$: +118,09°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +141,43°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +189,30° (unverdünnt) (R.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Camphan-yl-(3)-carbinol und d-Camphan-carbonsäure-(3) (R., BRIN, *Helv.* 7, 549).

Ester des 2-Methyl-butanols-(2) $C_{16}H_{26}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Chlorid und 2-Methyl-butanol-(2) in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, VONAESCH, A. 442, 85). — Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch. $Kp_{8,5}$: 130–130,5°. D_4^{20} : 0,9480. $[\alpha]_{589,3}^{20}$: +76,43°; $[\alpha]_D^{20}$: +98,31°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +118,08°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +158,43° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentanols-(3) $C_{17}H_{28}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, A. 442, 85). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_7 : 142–143°. D_4^{20} : 0,9488 (R., V.). $[\alpha]_{589,3}^{20}$: +74,10°; $[\alpha]_D^{20}$: +95,40°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +114,67°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +153,67° (unverdünnt) (R., V.). Optische und magnetische Rotationsdispersion: KRETHLOW, *Z. wiss. Phot.* 23, 251, 253; C. 1926 I, 20.

Ester des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{24}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 84). — Öl von eigenartigem Geruch. Kp_{10} : 130–131°. D_4^{20} : 0,9596. $[\alpha]_{589,3}^{20}$: +77,71°; $[\alpha]_D^{20}$: +100,05°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +120,21°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +161,07° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{28}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 85). — Nach Geraniumblättern riechendes Öl. Kp_{10} : 142°. D_4^{20} : 0,9598. $[\alpha]_{589,3}^{20}$: +74,75°; $[\alpha]_D^{20}$: +96,23°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +115,67°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +155,26° (unverdünnt) (R., V.); zur Rotationsdispersion vgl. a. BÜRKI, *Helv.* 7, 166. Optische und magnetische Rotationsdispersion: KRETHLOW, *Z. wiss. Phot.* 23, 251, 253; C. 1926 I, 20.

Ester des 2-Methyl-butin-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{22}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C:CH$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 84). — Flüssigkeit. Kp_9 : 130° bis 130,5°. D_4^{20} : 0,9795. $[\alpha]_{589,3}^{20}$: +81,18°; $[\alpha]_D^{20}$: +104,52°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +125,67°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +168,96° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{24}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C:CH$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, A. 442, 85). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. $Kp_{8,5}$: 143°. D_4^{20} : 0,9757. $[\alpha]_{589,3}^{20}$: +77,83°; $[\alpha]_D^{20}$: +100,25°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +120,49°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +161,87° (unverdünnt) (R., V.); zur Rotationsdispersion vgl. a. BÜRKI, *Helv.* 7, 166. Optische und magnetische Rotationsdispersion: KRETHLOW, *Z. wiss. Phot.* 23, 251, 253; C. 1926 I, 20.

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-phenylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid mit Phenol in Benzol (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 549). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63–64°. Kp_{12} : 179–180°. Leicht löslich in Äther und

Benzin, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Camphan-yl-(3)-carbinol und rechtsdrehende Camphan-carbonsäure-(3) (S. 52).

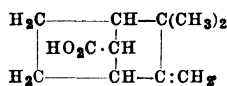
d-Bornylen-carbonsäure-(3)-anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = (C_{10}H_{15} \cdot CO)_2O$ (H 88; E I 51). *B.* Durch Kochen von optisch-aktiver trans-Borneol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1054) mit Acetanhydrid und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 548).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid $C_{11}H_{15}OCl = C_{10}H_{15} \cdot COCl$ (E I 51). K_{p11} : 110° (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 549). — Liefert beim Behandeln mit Zinkdimethyl in Benzol 3-Acetyl-bornylen und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 185° (R., *A.* 440, 233). Mit Zinkdiäthyl in Benzol entsteht neben 3-Propionyl-bornylen ein bei 181° schmelzendes Produkt (R.).

b) Inaktive 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), dl-Bornylen-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2H$ (E I 52). *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 21). Bei der Destillation des Acetats der inakt. trans-Isoborneol-carbonsäure-(3) (B., *J. pr.* [2] 104, 8, 23). — Krystalle (aus Ligroin). F: 110—111°. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig 2-Bromcamphan-carbonsäure-(3) (S. 53).

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = C_{10}H_{15} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_{10}H_{15}$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. trans-Isoborneol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1054) mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 21).

7. 2.2-Dimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7), trans-Camphen-carbonsäure-(7), Camphen-cis-trans-meso-carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 181 [1931], 137 Anm. 2. Als unreine Camphen-carbonsäure-(7) wurde auch die von BREDT, SANDKUHLE (A. 366, 42) aus Bornylen-carbonsäure-(3) erhaltene Carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$ (H 89, Nr. 9) erkannt (B., *J. pr.* [2] 131, 137 Anm. 2). — *B.* Aus trans-Camphenhydrat-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 1054) bei der Destillation oder beim Kochen mit Wasser (B., *J. pr.* [2] 104, 12; 131, 137; vgl. B., S.). Aus 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7) (S. 53) bei der Destillation mit Wasserdampf, besser beim Erhitzen mit Chinolin im Rohr auf 100° (B., *J. pr.* [2] 104, 13). Durch Verseifung des Anhydrids (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (B., *J. pr.* [2] 104, 14). — Plättchen (aus Aceton oder verd. Alkohol). F: 76—77°; K_{p1} : 114°; K_{p4} : 132—133°; K_{p13-14} : 156—157° (B., *J. pr.* [2] 104, 13; 131, 137). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-[α -isobuttersäure]-(3) (Syst. Nr. 1005) und andere Produkte (B., *J. pr.* [2] 104, 17; 131, 137). Gibt mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7) (S. 53) (B., *J. pr.* [2] 104, 13; 131, 137). Beim Erwärmen mit Eisessig und wenig verd. Schwefelsäure auf 58—62° erhält man die Acetate der inakt. trans-Isoborneol-carbonsäure-(3) und der inakt. Isoborneol-carbonsäure-(5) (Syst. Nr. 1054) (B., *J. pr.* [2] 104, 6, 18; 131, 144). — Ammoniumsalz. Blättchen (B., *J. pr.* [2] 104, 15). — Silbersalz $AgC_{11}H_{15}O_2$ (B., *J. pr.* [2] 104, 15). — Verbindung mit basischem Quecksilberacetat $C_{11}H_{15}O_2 + Hg(OH)C_2H_3O_2$. Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (B., *J. pr.* [2] 104, 16).



Äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und Äthyljodid im Rohr bei 99° (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 15). — K_{p23} : 128—130°. $D_4^{17.5}$: 0,9890. $n_D^{17.5}$: 1,4728; $n_D^{19.5}$: 1,4755; $n_D^{17.5}$: 1,4825; $n_D^{19.5}$: 1,4889. $[\alpha]_D$: +4,04° (unverdünnt).

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = (C_{10}H_{15} \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von trans-Camphenhydrat-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 1054) mit 5 Mol Acetanhydrid (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 14; 131 [1931], 137). — Flüssigkeit. K_{p13-15} : 205—206°.

6. Carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_2$.

1. 5-Cyclohexyl-pentin-(1)-carbonsäure-(1), 6-Cyclohexyl-hexin-(2)-säure-(1) $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C : C \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des 5-Cyclohexyl-pentins-(1) in Toluol (BOURGUEL, *C. r.* 179, 688; *A. ch.* [10] 3, 387). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 30°.

2. 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.5)-essigsäure-(2)(?), p-Menthadien-(1.5)-essigsäure-(2)(?), [2-Methyl-5-isopropyl- $\Delta^{1.3}$ -cyclohexadienyl]-essigsäure(?) $C_{12}H_{18}O_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ HC : CH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (?). *B.* Neben einem

ölgigen Isomeren(?) beim Erhitzen von β -Thujolelessigsäure-äthylester (Syst. Nr. 1054) mit Kaliumdisulfat auf 160° und beim Behandeln von β -Thujolelessigsäure-äthylester mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentoxyd und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit wäßrig-

alkoholischer Kalilauge (HUGH, KON, *Soc.* 1927, 2595, 2598). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 169°. — Natriumsalz. Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — Silbersalz $AgC_{12}H_{17}O_2$.

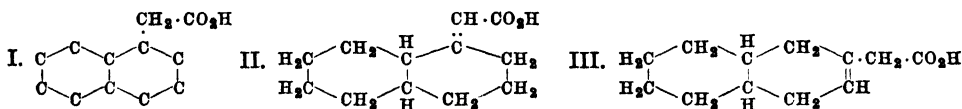
3. [2,2-Dimethyl-3-carboxy-cyclopropan]-[4'-methyl-cyclohexen-(3')]-spiran-(1.1') $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ CH \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$. B. Eine Säure $C_{12}H_{18}O_2$, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim Erhitzen von Terpinolen mit Diazoessigester auf 120–140° und Verseifen der bei 140–150° (13 mm) siedenden Anteile des Reaktionsprodukts (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 403). — Flüssigkeit. $K_{P_{11}}$: 168°.

4. α -Oktahydro- α -naphthylessigsäure, Δ^x -Oktalin-essigsäure-(1) $C_{12}H_{18}O_2$, Struktur des Kohlenstoffskeletts s. Formel I (wahrscheinlich Gemisch von Isomeren mit verschiedener Lage der Doppelbindung). B. Neben anderen Produkten bei der Kondensation größerer Mengen trans- α -Dekalon mit Bromessigsäure-methylester bei Gegenwart von Zink in Benzol, Destillation des Reaktionsprodukts und Verseifung (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2842). — Öl. Siedet unter 33 mm Druck bei 198–210°. — Liefert mit Brom in Chloroform bei –80° x-Dibrom-dekalin-essigsäure-(1) (S. 54).

Methylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. D_4^{25} : 1,0371; n_D^{25} : 1,5002 (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2842).

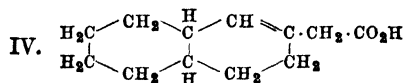
Amid $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{15} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 119° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2842).

5. 1-Carboxymethylen-dekahydronaphthalin, Dekahydro- α -naphthyliden-essigsäure, α -Dekalylidenessigsäure $C_{12}H_{18}O_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* 71 [1938], 1345; D., JONSSON, *B.* 71, 2662. — B. Aus dem Methylester der



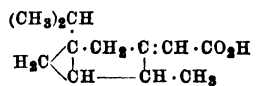
niedrigerschmelzenden trans-Dekalol-(1)-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 1054) beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2841). — Krystalle (aus Eisessig oder aus wäßr. Methanol). F: 155° (H., W.), 155–156° (D.). — Entfärbt Permanganat; gibt mit Tetrantromethan keine Färbung (H., W.).

6. 1.4.5.6.7.8.9.10 (oder 3.4.5.6.7.8.9.10)-Oktahydro-naphthyl-(2)-essigsäure, Δ^2 (oder Δ^1)-Oktalin-essigsäure-(2) $C_{12}H_{18}O_2$, Formel III oder IV.



trans- Δ^2 (oder Δ^1)-Oktalin-essigsäure-(2)-nitril, 2-Cyanmethyl-trans- Δ^2 (oder Δ^1)-oktalin $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{15} \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Durch Destillation von trans-Dekahydro- β -naphthyliden-cyanessigsäure (Syst. Nr. 968) unter vermindertem Druck (RAO, *Soc.* 1929, 1964). — $K_{P_{25}}$: 164°.

7. 4-Methyl-1-isopropyl-3-carboxymethylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Thujylidenessigsäure $C_{12}H_{18}O_2$, s. neben-



stehende Formel. B. Beim Kochen von β -Thujoleessigsäure (Syst. Nr. 1054) mit Acetanhydrid (HUGH, KON, *Soc.* 1927, 2597). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103–104°. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung β -Thujon und Oxalsäure. Geht beim Erhitzen mit 25%iger Kalilauge auf 100° teilweise in eine flüssige, anscheinend isomere Verbindung über.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Chlorid und Alkohol (HUGH, KON, *Soc.* 1927, 2597). — $K_{P_{10}}$: 136–137°. D_4^{25} : 0,9560; n_D^{25} : 1,4780.

Chlorid $C_{12}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)_2CH \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (HUGH, KON, *Soc.* 1927, 2597). — $K_{P_{14}}$: 136–138°.

8. Carbonsäure $C_{12}H_{18}O_2 = C_{11}H_{17} \cdot CO_2H$ aus Cedren. Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) und Norcedrendicarbonsäure (Syst. Nr. 967) zitierte Literatur. — B. Aus Bromnorcedrendicarbonsäure (Syst. Nr. 967) beim Kochen mit verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 62). — Schlecht ausgebildete Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90–91°. D_4^{25} : 0,9742. n_D^{25} : 1,4637. — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff und Kochen des entstandenen Ozonids mit Wasser zwei

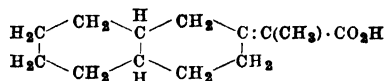
isomere Verbindungen $C_{12}H_{18}O_5$ (F: 166—167° und 187—189°) und andere Produkte. Bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxid in Eisessig entsteht eine Säure $C_{12}H_{20}O_5$ (S. 54). — Gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_5 = C_{11}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 62). — $Kp_{0,5}$: 90°. — Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid eine Verbindung $C_{24}H_{38}O$ (Krystalle aus Methanol; F: 82—83°) (R., VAN M., A. 471, 67).

7. Carbonsäuren $C_{13}H_{20}O_2$.

1. **6-Cyclohexyl-hexin-(1)-carbonsäure-(1), 7-Cyclohexyl-heptin-(2)-säure-(1)** $C_{13}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C:C \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Kohlendioxid auf die Natriumverbindung des 6-Cyclohexyl-hexins-(1) in Toluol (BOURGUEL, C. r. 179, 688; A. ch. [10] 3, 388). — Krystalle (aus Äther). F: 40—41°.

2. α -[**Dekahydro- β -naphthyliden**]-**propionsäure**, α -[**Dekalyliden-(2)**]-**propionsäure** $C_{13}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.



α -[**trans-Dekalyliden-(2)**]-**propionitril** $C_{13}H_{19}N = C_{10}H_{16} : C(CH_3) \cdot CN$. B. Bei der Einw. von Natrium-äthylat-Lösung auf trans- α -[Δ^1 (oder Δ^1)-Oktahydro- β -naphthyl]- α -cyan-propionsäureäthylester bei 35° (RAO, Soc. 1929, 1964). — Kp_{15} : 170—172°. $D_4^{15,6}$: 0,9802. $n_D^{15,6}$: 1,5125.

8. Carbonsäuren $C_{14}H_{22}O_2$.

1. **Longifolsäure** $C_{14}H_{22}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2H$. B. Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von 100 g d-Longifolen (E II 5, 349) mit 200 g Chromtrioxyd in 500 cm³ Eisessig + 200 cm³ Wasser anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (SIMONSEN, Soc. 123, 2643, 2652). — Prismen (aus 90%igem Alkohol oder aus Petroläther). F: 152—154°. Kp_{55} : ca. 234°. Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedender Ameisensäure, sehr leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Salpetersäure (D: 1,4). — Lagert sich beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 200° oder mit konz. Schwefelsäure auf 140° oder beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,6) teilweise in Isolongifolsäure (s. u.) um (S., Soc. 123, 2644, 2656). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung auf dem Wasserbad eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ (S. 64), α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure und andere Produkte (S., Soc. 123, 2657). Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 100° erhält man α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure, Oxalsäure und andere Produkte (S., Soc. 123, 2645, 2653). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad und Sättigen des Reaktionsgemisches mit Ammoniak eine Verbindung $C_{14}H_{23}ON$ (vielleicht Gemisch aus Longifolsäureamid und Isolongifolsäureamid; Nadeln aus Petroläther; F: 133°), die beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Brom in eine Verbindung $C_{14}H_{22}O_2N$ (F: ca. 60°; Kp_{46} : 223—225°) übergeht (S., Soc. 123, 2656). Beim Behandeln mit Phosphortrichlorid bei 30° und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Anilin erhält man ein Gemisch aus Isolongifolsäureanilid (Syst. Nr. 1610) und nicht rein erhaltenem Longifolsäureanilid (S., Soc. 123, 2657). — Silbersalz $AgC_{14}H_{21}O_2$. Flockiger Niederschlag (S., Soc. 123, 2653). — Kupfersalz, Calciumsalz, Bariumsalz und Bleisalz sind amorph und schwer löslich (S., Soc. 123, 2653).

Methylester $C_{15}H_{24}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Longifolsäure (SIMONSEN, Soc. 123, 2653). — Öl. Kp_{14} : 170—173°. Erstarrt nicht bei —15°.

2. **Isolongifolsäure** $C_{14}H_{22}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2H$. B. Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von 100 g d-Longifolen (E II 5, 349) mit 298 g Natriumdichromat und 196 cm³ Schwefelsäure in 500 cm³ Eisessig + 700 cm³ Wasser, anfangs bei etwa 50°, dann auf dem Wasserbad (SIMONSEN, Soc. 123, 2644, 2654). Bildung aus Longifolsäure s. bei dieser. — Nadeln (aus Eisessig). F: 136° (S.). In organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als Longifolsäure (S.). $[\alpha]_{546,1}$: —12,7° (Alkohol; c = 14) (BRADFIELD, FRANCIS, S., Soc. 1934, 192).

Methylester $C_{15}H_{24}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Isolongifolsäure (SIMONSEN, Soc. 123, 2654). — Prismen (aus Methanol). F: 54° bis 55° (S.). $[\alpha]_{546,1}$: +5,9° (Methanol; c = 4,7) (BRADFIELD, FRANCIS, S., Soc. 1934, 192). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad Isolongifol (E II 6, 108) (S.). Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge sehr langsam verseift (S.).

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] beschreiben BRADFIELD, FRANCIS, SIMONSEN (Soc. 1934, 192) eine als α -Longifolsäure bezeichnete isomere Verbindung (F: 140—142°; labile Form, F: 121—122°; $[\alpha]_{546,1}$: —31° in Alkohol).

9. Carbonsäuren $C_{15}H_{24}O_2$.

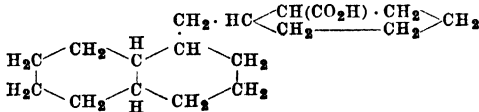
Hinokitsäure $C_{15}H_{24}O_2 = C_{14}H_{23} \cdot CO_2H$. V. Im äther. Öl der Blätter von *Chamaecyparis obtusa* Endl. (= *Ch. obtusa* Sieb. et Zucc.) (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* 31, 159 B; C. 1928 II, 1577; KAFUKU, NOZOE, HATA, *Bl. chem. Soc. Japan* 6, 46; C. 1931 II, 3218). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165—166° (U.; K., N., H.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (U.). — Gibt ein Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 119° (U.). — Silbersalz. Amorph (U.).

10. Carbonsäuren $C_{18}H_{30}O_2$.

1. **12 - [Δ^2 - Cyclopentenyl] - dodecen - (5) - carbonsäure - (1), Gorlisäure** $C_{18}H_{30}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. COLE, CARDOSO, *Am. Soc.* 60 [1938], 612. — V. Als Glycerid im Öl der Samen von *Oncoba echinata* Oliver (Gorli-Öl) (ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] 48, 352, 357). — Flüssigkeit. Wird an der Luft gelblich (A., J.). D_{20}^{25} : 0,9436; n_D^{25} : 1,4782; $[\alpha]_D^{25}$: +60,7° (Co., Ca.). — Lithiumsalz. Seifenartige Masse. F: 163° (Maquennescher Block; Zers.) (A., J.). Leicht löslich in siedendem Äther.

Amid $C_{18}H_{31}ON = C_{17}H_{29} \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 95° (ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] 48, 359).

2. **1 - [2 - Carboxy - hexahydrobenzyl] - dekahydronaphthalin, 2 - [α - Dekalyl - methyl] - hexahydrobenzoesäure**, Perhydro- α -naphthylmethan-o-benzoesäure $C_{18}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht in vier stereoisomeren Formen bei der Hydrierung von 2-[α -Naphthylmethyl]-benzoesäure oder besser von 2- α -Naphthoylebenzoesäure bei Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platinmohr in Eisessig; Trennung der Stereoisomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig und aus Petroläther (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1426; Wl., D.R.P. 325714; C. 1920 IV, 681; *Frdl.* 18, 332).



a) α -Säure. Prismen (aus Essigester). Triklin pedial (STEINMETZ, *B.* 54, 1428). F: 129° (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1426).

b) β -Säure. Tafeln (aus Essigester). Triklin pedial (STEINMETZ). F: 114° (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1426).

c) γ -Säure. Nadeln (aus Essigester). Triklin pedial (STEINMETZ). F: 94° (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1427).

d) δ -Säure. Sterische Einheitlichkeit fraglich. Mit Sirup durchsetzte Krystallaggregate. Schmilzt unscharf bei 82—84°; geht bei vorsichtigem Umkrystallisieren in einen zähen Sirup über (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1427).

Alle 4 Stereoisomeren sind leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff; Löslichkeit in Petroläther, Essigester und Eisessig (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1427) siehe in der untenstehenden Tabelle. Sie lösen sich schwer in 7,5%iger Sodalösung; beim Erwärmen der Lösung scheiden sich die Natriumsalze als Öltropfen aus, die beim Abkühlen erstarren und beim Verdünnen wieder in Lösung gehen (Wl., Wa.-L., *B.* 54, 1428). Emulgierungsvermögen von wäBr. Lösungen der Natriumsalze: Wl., Wa.-L., *B.* 54, 1429. Über weitere Salze vgl. Wl., Wa.-L., *B.* 54, 1429.

Löslichkeit der 4 Stereoisomeren (g in 100 g Lösungsmittel bei 20°).

	Petroläther (Kp: 30—45°)	Essigester	Eisessig
α -Säure	2,4	4,4	ziemlich schwer
β -Säure	10,6	9,8	" "
γ -Säure	32	28	" 3,3 "
δ -Säure	sehr leicht	sehr leicht	14,3
[BAUMANN]			

11. Carbonsäuren $C_{20}H_{34}O_2$.

1. **1,12 - Dimethyl - 7 - isopropyl - tetradekahydrophenanthren - carbonsäure - (1)** $C_{20}H_{34}O_2$, Formel I.

a) **Tetrahydroabietinsäure**¹⁾ $C_{20}H_{34}O_2$. Formel I. Zur Konfiguration vgl. LOMBARD, *Bl.* [5] 18 [1946], 431. Zur Einheitlichkeit vgl. RUZICKA, KAUFMANN, *Helv.* 24 [1941], 1389. — B. Man hydriert Abietinsäure (F: 158°) in Gegenwart von Platin in Essigester unter Aktivierung des Katalysators mit Luft und hydriert das bei 143—145° schmelzende Reaktionsprodukt weiter in Gegenwart von Platin in Eisessig bei ca. 60° (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 335; vgl. a. SUREDA, *An. Soc. españ.* 18 [1915], 179; *Soc.* 108 [1915], 493; MADINAVEITIA, *An. Soc. españ.* 20 [1922], 186; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 288). Durch Hydrierung von Abietinsäure mit Platin in Eisessig bei 80° (R., MEY.). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 167—169° (R., MEY.). $[\alpha]_D^{20}$: +10° (Alkohol; p = 5) (R., MEY.).

Tetrahydroabietinsäure-äthylester $C_{22}H_{38}O_2 = C_{19}H_{33} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. $Kp_{0,4}$: 178—180°; D_4^{20} : 1,0001; n_D^{20} : 1,5002; $[\alpha]_D^{20}$: +14,3° (Alkohol; p = 1) (BALAŠ, *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645).

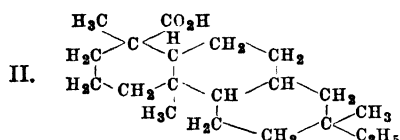
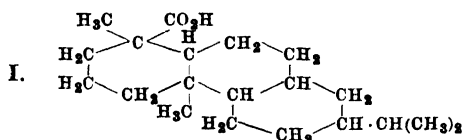
x - Dichlor - tetrahydroabietinsäure, Abietinsäure - dihydrochlorid, „Dichlordihydroabietinsäure“ $C_{20}H_{32}O_2Cl_2 = C_{19}H_{31} \cdot Cl_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Abietinsäure in Eisessig bei —10° (LEVY, *B.* 64 [1931], 2442; vgl. RAO, SIMONSEN, *Indian Forest Records* 11 [1921], 211; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 2387; *Soc.* 128 I, 687). — Nadeln (aus Benzol oder Essigester). F: 205° (RAO, S.), 190,5° (korr.; Zers.) (HASSELSTROM, MCPHERSON, *Am. Soc.* 61 [1939], 2247), 190—192° (Zers.) (L.). $[\alpha]_D^{20}$: —10° (in Alkohol) (H., MCPH.). — Liefert beim Kochen mit Sodalösung „Oxyabietinsäure“ $C_{20}H_{32}O_3$ (Syst. Nr. 1077) (RAO, S.). Beim Erhitzen mit Methanol entsteht Abietinsäure-monohydrochlorid (RAO, S.; vgl. L.).

x - Dibrom - tetrahydroabietinsäure, Abietinsäure - dihydrobromid, „Dibromdihydroabietinsäure“ $C_{20}H_{32}O_2Br_2 = C_{19}H_{31} \cdot Br_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von Abietinsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (LEVY, *Z. anorg. Ch.* 81 [1913], 148; *B.* 64 [1931], 2442; RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 344; ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 167, 173; *C.* 1928 II, 2015; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 603). — Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. F: 175—176° (L., *B.* 64, 2442), 178° (R., M.). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln (L.). — Bei längerer Einw. von siedender Salpetersäure wurden 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) (Syst. Nr. 1005) und 1.1-Dibrom-1-nitro-propen isoliert (L., *B.* 62, 2503). Spaltet beim Erhitzen mit Chinolin im Wasserstoffstrom auf 240° Bromwasserstoff ab unter Bildung einer bei 150—151° schmelzenden linksdrehenden Säure und amorpher Produkte (R., M.).

b) **Tetrahydrolävopimarsäure** $C_{20}H_{34}O_2$, Formel I. B. Durch Hydrierung von Dihydrolävopimarsäure in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig (RUZICKA, BACON, *Chem. and Ind.* 14 [1936], 546; *Helv.* 20 [1937], 1549). — Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 195—197° (R., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +7° (Alkohol; p = 1—2) (R., B.). Gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung (R., B.). Die von RUZICKA, BALAŠ, VILIM (*Helv.* 7, 468) durch Hydrierung von Lävopimarsäure mit Platin erhaltenen Präparate enthielten noch Dihydrosäure (R., BACON, *Helv.* 20, 1543).

Methylester $C_{21}H_{36}O_2 = C_{19}H_{33} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 76—77°; D_4^{20} : 0,9705; n_D^{20} : 1,4844; $[\alpha]_D^{20}$: +3° (Alkohol; p = 1,5) (RUZICKA, BACON, *Helv.* 20 [1937], 1550). F: 99°; $[\alpha]_D^{20}$: +13,5° (Methanol; p = 0,8) (BALAŠ, *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645).

Äthylester $C_{22}H_{38}O_2 = C_{19}H_{33} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. $Kp_{0,2}$: 168—170°; D_4^{20} : 1,0029; n_D^{20} : 1,5002; $[\alpha]_D^{20}$: +10,9° (Alkohol; p = 1,3) (BALAŠ, *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645).



2. **1.7.12-Trimethyl-7-äthyl-tetradekahydrophenanthren-carbonsäure-(1), Tetrahydrodextropimarsäure** $C_{30}H_{54}O_2$, Formel II²⁾. B. Bei der Hydrierung von Dextropimarsäure in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig, neben nicht isolierten Isomeren (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* 47, 366). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (NIEUWENKAMP). F: 236—237°.

[AMMERLAHN]

¹⁾ Vgl. über Tetrahydroabietinsäuren noch RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 670; R., BACON, *Helv.* 20 [1937], 1549; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 167; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 60, 924; LOMBARD, *C. r.* 208 [1939], 1322; *Bl.* [5] 11 [1944], 98, 526; *C.* 1945 I, 171; *Chem. Abstr.* 40 [1946], 2140.

²⁾ Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2081.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$:1. Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (H 92; E I 54).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Im Irisöl (LANGLAIS, GOBY, *Bl.* [4] 35, 1310). In geringer Menge in Bordeauxwein (CHELLE, *Bl. Trav. Pharm. Bordeaux* 63, 14; C. 1926 I, 2631). Zum Vorkommen in der Rinde von *Prunus serotina* (H 93) vgl. noch PEACOCK, PEACOCK, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 776; C. 1924 I, 346. Zum Benzoesäuregehalt von Preiselbeeren (E I 54) vgl. noch NELSON, *Am. Soc.* 49, 1301. — Über Vorkommen von Benzoesäure im Fruchtwasser des Rindes vgl. REINWEIN, HEINLEIN, *Z. Biol.* 81, 284; C. 1924 II, 1698. Vgl. a. biochemische Bildungsweisen, S. 74.

Chemische Bildungsweisen. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Cupren (E II 1, 220) mit siedender, ca. 50%iger Salpetersäure (KAUFMANN, SCHNEIDER, *B.* 55, 278, 280). Beim Leiten von Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol und feuchtem Kohlenoxyd über auf Bimsstein aufgebraute erhitzte Metallkatalysatoren (DIETERLE, ESCHENBACH, *Ar.* 1927, 192, 193). Entsteht analog der Bildung aus Brombenzol, Kupfer(I)-cyanid und Kaliumcyanid (ROSENEMUND, STRUCK, *B.* 52, 1751; E I 54) auch bei Anwendung von Chlorbenzol (R., D.R.P. 327049; C. 1921 II, 73; *Frdl.* 13, 270). Neben anderen Produkten beim Schütteln von Natriumphenyl (bzw. Brombenzol und Natrium) in Benzol mit Kohlenoxyd (SCHLUBACH, GÖRS, *B.* 55, 2898). Zur Bildung aus Phenylmagnesiumhalogeniden und Kohlendioxyd (H 94) vgl. GILMAN, PARKER, *Am. Soc.* 46, 2822; IWANOW, *Bl.* [4] 87, 294. Benzoesäure entsteht auch bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das aus 1,2-Dijodbenzol und Magnesium in Äther oder Äther + Benzol erhaltliche Magnesiumderivat (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* 183, 297).

Neben anderen Produkten bei mehrmonatiger Sonnenbestrahlung von Toluol an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon oder 2-Methylanthrachinon, auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Acetanhydrid (ECKERT, *B.* 58, 314, 316; D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442; vgl. JOHN, *B.* 58, 1564; SUDBOROUGH, WATSON, NARAYANAN, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 3, 7; C. 1926 I, 19) und bei längerer Belichtung eines Gemisches von Toluol, Fenchon und Wasser in Sauerstoffatmosphäre (SCAGLIARINI, SALADINI, *G.* 53, 136). Neben Benzaldehyd und anderen Verbindungen beim Erhitzen von Toluol mit Luft in Gegenwart von Sodälösung auf 210—260° in einem Eisenautoklaven (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 323; C. 1921 I, 537). Beim Leiten von Toluoldampf und Luft über granuliertes Zinnvanadat bei 290° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 102 T; C. 1928 I, 3029). Neben Benzaldehyd beim Leiten von Toluoldampf und Luft über einen Katalysator aus Zinkoxyd und Chromsäure bei 450—500° (BASF, D.R.P. 415686; C. 1925 II, 1802; *Frdl.* 15, 355), über einen Katalysator aus Oxyden des Zinks, Vanadiums und Mangans bei ca. 375° (I. G. Farbenind., D.R.P. 441433; C. 1927 I, 2137; *Frdl.* 15, 354), über einen Bimssteinkupfermolybdat-Uranmolybdat-Katalysator bei 400—500° (I. G. Farbenind., D.R.P. 446912; C. 1927 II, 1306; *Frdl.* 15, 390) oder über Kieselsäure-Gel bei 400° (I. G. Farbenind., D.R.P. 520828; C. 1931 I, 3287; *Frdl.* 16, 3011). Entsteht ferner neben Benzaldehyd und anderen Verbindungen beim Leiten von Toluoldampf und Luft über Vanadiumpentoxyd bei 410° (BARRETT Co., D. R. P. 475808; *Frdl.* 16, 674) oder über mit Vanadiumpentoxyd überzogenes Aluminium bei 400° (BOWEN, NASH, *Nature* 120, 621; *J. Inst. Petr. Technol.* 14, 112; C. 1928 I, 345, 2220; vgl. a. DOWNS, *J. Soc. chem. Ind.* 46 [1927], 385 T; SCHORIGIN, KISBER, SMOLJANKOWA, *Z. prikl. Chim.* 2, 152; C. 1929 II, 730). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei 3-monatiger Einw. von reinem Stickstofftetroxyd auf Toluol im Dunkeln unter Luftausschluß (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 459), neben anderen Produkten bei längerer Einw. von technischem Stickstofftetroxyd auf Toluol im Dunkeln bei 12—16° unter Ausschluß von Feuchtigkeit (SCHAARSCHMIDT, *Z. ang. Ch.* 36, 535; SCH., SMOLLA, *B.* 57, 35, 39). Zur Bildung bei längerem Kochen von Toluol mit Salpetersäure (H 94; E I 54) vgl. ASKENASY, ELÖD, *A.* 461, 116; Benzoesäure entsteht als Hauptprodukt bei 15—20 Min. langem Erhitzen von Toluol mit 22,5%iger Salpetersäure unter 15 Atm. Sauerstoffdruck auf 180—185° in Gegenwart oder Abwesenheit von Vanadiumpentoxyd (A., E., *A.* 461, 117). Benzoesäure entsteht in guter Ausbeute bei der Oxydation von Toluol mit heißer verdünnter Chromschwefelsäure (vgl. H 94; E I 54) in Gegenwart von Kieselgur (EICHWALD, HARDT, D. R. P. 360528; C. 1923 II, 407; *Frdl.* 14, 439) oder mit Chromschwefelsäure bei 20—70°, auch in Gegenwart von Natriumchlorid, Eisen(II)-sulfat, Mangan(II)-sulfat oder Nickelsulfat sowie bei Bestrahlung mit Bogenlicht (MAGIDSON, MAXIMOW, *Z. chim. Promysl.* 5, 1102; C. 1929 II, 1659) und beim Behandeln von Toluol mit Natriumhypochlorit und etwas Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 377990; C. 1924 I, 1101; *Frdl.* 14, 441). Neben 2-Nitro-toluol und sehr geringen Mengen Oxalsäure bei der Belichtung einer Lösung von Chlorpikrin in Toluol (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 477).

Neben überwiegenden Mengen Benzaldehyd beim Leiten von Benzylchlorid, Wasserdampf und Luft über mit Vanadiumpentoxyd imprägnierten Bimsstein bei 360—380° (SCHORIGIN, KISBER, SMOLJANKOWA, *Z. prikl. Chim.* 2, 150; *C.* 1929 II, 730). Kupferbenzoat entsteht beim Kochen von Benzylidenchlorid mit Kupfer und wenig Sodalösung (BERNOULLI, SCHAAF, *Helv.* 5, 726; vgl. MOHLER, *Helv.* 8, 750, 754).

Beim Leiten von Äthylbenzol mit Luft über Zinnvanadat bei 280° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 102 T; *C.* 1928 I, 3029). Bildung aus Dibenzyl s. S. 74; aus Naphthalin s. S. 74.

In geringer Menge neben Toluol und Benzaldehyd beim Leiten von Benzylalkohol über Kupfer bei 230°; bei 330° wird etwas mehr Benzoesäure erhalten (HARA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 409; *C.* 1926 II, 2658). Beim Belichten von Benzylalkohol in Gegenwart von Anthrachinon an der Luft (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442). Beim Leiten von Benzylalkohol und Luft über Zinnvanadat bei ca. 290° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 103 T; *C.* 1928 I, 3029). Neben je nach den Bedingungen wechselnden Mengen Benzaldehyd beim Leiten von Benzylalkohol und Luft über Kieselsäure-Gel bei 400° (I. G. Farbenind., D.R.P. 520828; *C.* 1931 I, 3287; *Frdl.* 16, 3011) oder über Vanadiumpentoxyd-Bimsstein bei 400—480° (SCHORIGIN, KISBER, SMOLJANKOWA, *Z. prikl. Chim.* 2, 150; *C.* 1929 II, 730), bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Benzylalkohol in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 460) und bei der elektrolytischen Oxydation von Benzylalkohol an Bleidioxid-Anoden in 0,5—2 n-Schwefelsäure oder an Platinanoden in 2n-Natronlauge oder Sodalösung (KOIDZUMI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 11, 385, 388; *C.* 1928 II, 2331). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Nitrobenzol und Natriumhydroxyd oder Natronlauge auf 138—140° (SMITH, LYONS, *Am. Soc.* 48, 3166) und beim Kochen von Natriumbenzoat mit Nitrobenzol in Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* 50, 2735). Natriumbenzoat entsteht neben Dibenzyläther und Toluol bei 45-stdg. Erhitzen einer Lösung von 2 g Natrium in 30 cm³ Benzylalkohol auf 150° unter Luftausschluß (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 2359). Über Bildung von Benzoesäure bei der Oxydation von Benzylalkohol mit Luft in siedendem Cumol oder dergleichen in Gegenwart von Kupfer, Nickel oder anderen Katalysatoren und Zusätzen wie Chinolin oder Nitrobenzol oder Gemischen beider vgl. ROSENMUND, ZETTSCHKE, *B.* 54, 1094, 1097. — Bildung aus Hydrobenzoin s. S. 74.

Neben überwiegenden Mengen Benzylbenzoat beim Erhitzen von Benzaldehyd im Rohr auf 350—370° (HURD, BENNETT, *Am. Soc.* 51, 1199; vgl. LACHMAN, *Am. Soc.* 46, 720). Über den Reaktionsmechanismus der Bildung bei der Autoxydation von Benzaldehyd (E I 7, 114 bis 115; H 9, 94) und den Einfluß der Reaktionsbedingungen und verschiedener Zusätze auf diese Reaktion vgl. die Angaben bei Benzaldehyd, E II 7, 148—150. Benzoesäure entsteht beim Leiten von Benzaldehyd und Luft über Zinnvanadat bei ca. 300° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 103 T; *C.* 1928 I, 3029). Über Bildung bei der elektrolytischen Oxydation von Benzaldehyd an Platinanoden vgl. FICHTER, UHL, *Helv.* 3, 23; an Silberanoden vgl. E. MÜLLER, A. 420, 252. Benzoesäure entsteht ferner aus Benzaldehyd beim Schütteln mit Jod und Kalilauge (WINDAUS, SCHIELE, *B.* 56, 846), bei der Einw. von Stickstofftetroxyd im Dunkeln oder im Sonnenlicht (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 460) und beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol, neben Benzylalkohol (KASIWAGI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 67; *C.* 1926 II, 205). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dibenzalperoxydhydrat (E II 7, 161) und Wasser auf 95° (neben anderen Produkten) oder mit Dibenzaldiperoxyd (Syst. Nr. 3008) und Wasser auf 130—140° in Kohlendioxid-Atmosphäre; in geringeren Mengen bildet sich Benzoesäure auch beim Erhitzen von Dibenzaldiperoxyd mit Wasser ohne Zusatz von Benzaldehyd (FICHTER, UHL, *Helv.* 3, 37). Verbindungen von Kupfer(II)-benzoat mit Benzaldehyd oder Pyridin (S. 84, 85) bilden sich bei der Einw. von in Toluol, Pyridin und anderen Lösungsmitteln gelöstem Benzaldehyd auf Kupfer unter Luftzutritt (BERNOULLI, SCHAAF, *Helv.* 5, 721; SCHAAF, *Z. anorg. Ch.* 126, 240; *Helv.* 6, 537; vgl. MOHLER, *Helv.* 8, 750, 754; BRIGGS, SAENGER, WARDLAW, *Soc.* 1931, 2552) und bei der Einw. von mit Toluol verdünntem Benzaldehyd auf Kupfer(II)-oxyd und Kupfer(II)-sulfid bei 60° (BE., SCH., *Helv.* 5, 726). Über Bildung weiterer Benzoate durch Einw. von Benzaldehyd und Luft auf Metalle vgl. BE., SCH., *Helv.* 5, 729.

Beim Kochen von ω,ω,ω -Trichlor-acetophenon mit Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 319). Bildung aus Benzil und Benzoin s. S. 74; aus Dianthrachinonyl-(1.1') s. S. 74.

Benzoesäure entsteht bei der Einw. von überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd auf Benzamid in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in Wasser oder Alkohol (OLIVIERI-MANDALÀ, *G.* 52 I, 108). Aus Benzamid und aus Benzonitril beim Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 155—160° (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 603). Beim Leiten von Benzonitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 754). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Phenyllessigsäure oder Benzylcyanid in 1n-Schwefelsäure an Bleidioxid- oder Platin-Anoden (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 939, 940). Bei der Einw. von ozonisiertem Sauerstoff auf Tribenzylamin in Chloroform oder Hexan (STRECKER, BALTES, *B.* 54, 2708).

Neben Benzaldehyd beim Erhitzen von Dibenzyl im Luftstrom auf 150—234° (Carbide & Carbon Chemicals Corp., D.R.P. 430959; *Frdl.* 15, 388). Bei der Belichtung von Dibenzyl,

Hydrobenzoin, Benzil oder Benzoin in Gegenwart von Anthrachinon in Eisessig an der Luft (ECKERT, *B.* 58, 316; D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442). Entsteht bei der Bestrahlung wäßrig-alkoholischer Lösungen von Benzil mit ultravioletttem Licht, besonders bei Luftzutritt (PORTER, RAMSPERGER, STEEL, *Am. Soc.* 45, 1829). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Benzil in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (WEITZ, SCHEFFER, *B.* 54, 2332; vgl. WEISSBERGER, MAINZ, STRASSER, *B.* 62, 1945 Anm. 16). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzoin für sich auf ca. 300° oder mit Kaliumcyanid auf 160—165° im Rohr oder beim Kochen von Benzoin mit überschüssigem Natriumcyanid in Alkohol (LACHMAN, *Am. Soc.* 46, 717, 718, 721). Neben Benzil beim Schütteln alkoholisch-alkalischer Lösungen von Benzoin mit Luft bis zum Verschwinden der anfänglich auftretenden violetten Färbung (WEISS, M., *Str.*, *B.* 62, 1943; CORSON, McALLISTER, *Am. Soc.* 51, 2823). Beim Erhitzen von Benzoinnatrium mit Nitrobenzol in Toluol auf 110° (LYONS, PLEASANT, *B.* 62, 1726). Kupfer(II)-benzoat entsteht in Form einer Verbindung mit Pyridin bei der Einw. von Benzoin und siedendem Pyridin auf Kupfer unter Luftzutritt (MOHLER, *Helv.* 8, 740, 756).

Neben Phthalsäure bei der Belichtung einer Lösung von Naphthalin in Chlorpikrin (PRUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 477). Neben Diphenyl-dicarbonssäure-(3.3') beim Schmelzen von Dianthrachinonyl-(1.1') mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser bei 200° (ECKERT, *B.* 58, 321). Man leitet Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf oder durch katalytische Oxydation von Naphthalin hergestellte, Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf enthaltende Gasgemische bei 330—400° über Calciumcarbonat, Aluminiumoxyd-Bimsstein, aktiviertes Eisenoxyd, Kiesel-säuregel oder Zinkoxyd (I. G. Farbenind., D.R.P. 445565; *C.* 1927 II, 868; *Frdl.* 15, 396). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Phthalsäure mit Wasser auf 300—350°, von saurem Natriumphthalat mit Wasser auf 300° oder von Zinkphthalat mit Wasser auf 300° in Kupfer- oder Eisen-Autoklaven; wird auch aus Kupferphthalat unter analogen Bedingungen in beträchtlichen Mengen erhalten (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 309; *C.* 1922 III, 1187; SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 92—97; *C.* 1924 I, 2424).

Bildung aus Tribenzylamin s. S. 73; aus Phenylmagnesiumhalogeniden und aus Natriumphenyl s. S. 72; aus Dibenzaldiperoxyd s. S. 73.

Beim Kochen des in Aconitum Napellus L. und Aconitum Stoerckianum Rehb. vorkommenden Alkaloids Neopellin mit alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SCHULZE, BERGER, *Ar.* 1924, 561; 1927, 540). Geringe Mengen Benzoesäure bilden sich beim Erhitzen von Humin (aus Rohrzucker), Lignin oder Braunkohle mit Wasser auf 400° unter Druck (FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 206, 208; *C.* 1922 IV, 1064) und beim Erhitzen von Braunkohle oder Steinkohle mit Sodalösung oder Barytwasser auf 200—250° unter Sauerstoffdruck (F., SCH., TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 208, 255, 281, 291, 325; *C.* 1922 IV, 1064, 1065, 1066; vgl. a. F., *Abh. Kenntnis Kohle* 7, 262; *C.* 1926 II, 1480).

Biochemische Bildungsweisen. Benzoesäure entsteht neben Benzylalkohol bei der Einw. von Hefe auf Benzaldehyd in 1%iger Natriumdicarbonat-Lösung (KUMAGAWA, *Bio. Z.* 123, 230) und bei der Einw. von *Bact. ascendens* oder *Bact. xylinum* auf Benzaldehyd in Wasser bzw. physiologischer Kochsalz-Lösung bei Luftabschluß und Zusatz von Calciumcarbonat (MOLINARI, *Bio. Z.* 216, 210). In geringer Menge bei der Einw. von *Endomyces vernalis* auf Benzaldehyd (HAEHN, KINTTOR, *Weschr. Brau.* 42 [1925], 219). Bildung durch enzymatische Spaltung von Hippursäure s. S. 175. Geringe Mengen Benzoesäure finden sich im Hundeharn nach subcutaner Verabreichung von Benzylcyanid (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 466). Benzoesäure findet sich neben Hippursäure im Harn von Hunden und Katzen nach subcutaner Injektion von α -Methyl-trans-zimtsäure (F: 74° und 82°) oder von α -Methylhydrozimtsäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 155, 157). Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einw. von *Oidium lactis* auf dl- α -Amino-phenyllessigsäure, auf d(-)-Mandelsäure + Harnstoff und auf Phenylglyoxylsäure + Harnstoff (CHIKANO, KITANO, *H.* 164, 220, 222, 224).

Darst. Technische Darstellung durch katalytische Decarboxylierung von Phthalsäureanhydrid s. oben; als Katalysator dient z. B. Zinkoxyd + Aluminiumoxyd auf Bimsstein (GREENE, HEYMAN, *Am. Perfumer* 49 [1947], 33; *Chem. Abstr.* 41 [1947], 3445) oder Zinkoxyd auf einem indifferenten Träger bei ca. 450° (R. E. KIRK, D. F. OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology* Bd. II [New York 1948], 463). Technische Darstellung von chlorfreier Benzoesäure durch Schmelzen von Natriumbenzolsulfonat mit Natriumcyanid und Verseifen des entstandenen Benzonitrils: MCKEE, STRAUSS, *Chem. met. Eng.* 24, 641, 697, 701; *C.* 1922 II, 442. Gewinnung aus den durch Verseifen von benzonitrilhaltigen Teerölen erhaltenen Benzoatlaugen (vgl. H 95): Rütgerswerke, KAHL, D.R.P. 408514; *C.* 1925 I, 1809; *Frdl.* 14, 444. — Reinigung durch Sublimation: PHILLIPS, GIBBS, *J. ind. eng. Chem.* 12, 277; *C.* 1921 I, 212; MCKEE, A. P. 1489707; *C.* 1925 I, 900. Entfernung von Chlor aus technischer Benzoesäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Kupfer(II)-chlorid und Ammoniak auf 200°: Dow Chemical Co., A. P. 1661509; *C.* 1927 II, 1899. Trennung von Phthalsäure durch Extraktion mit Benzol: SELDEN Co., A. P. 1685634; *C.* 1929 I, 807; durch

Destillation mit überhitztem Wasserdampf: SELDEN Co., A.P. 1686 913; C. 1929 I, 1743; mit Benzol- oder Toluol-Dampf: SELDEN Co., A.P. 1694124; C. 1929 I, 1743.

Physikalische Eigenschaften.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Röntgenographische Untersuchungen an Benzoesäure-Krystallen: BRAGG, *Soc.* 121, 2777; *Pr. phys. Soc. London* 84, 33; C. 1924 II, 1155; HERZOG, *Phys. Z.* 27 [1926], 379; an Benzoesäure-Krystallen und an geschmolzener Benzoesäure: HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* 45, 195; C. 1928 I, 639; Dimensionen der Elementarzelle: $a = 5,44$, $b = 5,18$, $c = 21,8$ Å; $\beta = 97^\circ 5'$; $n = 4$ (BRAGG, C. 1924 II, 1155). Periodische Krystallisation aus einem Gemisch aus je 1 Vol. Alkohol und Schwefelsäure: HEDGES, MYERS, *Soc.* 127, 2432. Härte: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* 102, 330.

F: 122,45° (korr.) (TIMMERMANS, BURRIEL, *Chim. et Ind.* 25 Sonder-Nr. 3 bis, 196; C. 1931 II, 875), 122,30° (korr.) (JESSUP, GREEN, *Bur. Stand. J. Res.* 18 [1934], 483), 122,38° (SCHWAB, WICHERS, *Bur. Stand. J. Res.* 34 [1945], 333—372; *Chem. Abstr.* 39 [1945], 4000). Über das Zusammenbacken von gepulverter Benzoesäure vgl. TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* 157, 325; GARRE, *Z. anorg. Ch.* 168, 48. Tripelpunkt: 122,36° (SCHW., WI.). K_{p760} : 250,0° (korr.) (T'IM., BUR.; vgl. a. LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 118, 120; 49 [1929], 22, 24). Dampfdruck von fester Benzoesäure zwischen 60,1° (0,0527 mm) und 121° (5,83 mm) und von flüssiger Benzoesäure zwischen 128,6° (8,4 mm) und 247° (718,1 mm): KLOSKY, WOO, FLANIGAN, *Am. Soc.* 49, 1281, 1283. Flüchtigkeit bei 40° und 70°: LERRIGO, *Analyst* 51, 406; C. 1926 II, 2618.

Molekularwärme von fester Benzoesäure zwischen 25° (37,1 cal) und dem Schmelzpunkt (42,9 cal) und von flüssiger Benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (63,2 cal) und 200°: ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1283, 1286. Schmelzwärme: 4140 cal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme¹⁾ bei konstantem Volumen bei 20°: 6320 cal₁₈/g (im Vakuum gewogen; 1 cal₁₈ = 4,181, int. j) (RICHARDS, DAVIS, *Am. Soc.* 42, 1614). Temperaturkoeffizient der Verbrennungswärme von Benzoesäure: $-0,038^\circ/\text{oo}/\text{Grad}$ (VERKADE, R. 44, 801). Zur Verbrennungswärme der Benzoesäure und zur Anwendung von Benzoesäure als Urstoff für die Eichung von Calorimetern vgl. noch z. B. VERKADE, C. 1922 IV, 1001; V., COOPS, HARTMAN, R. 41, 241; V., R. 42, 105; V., COOPS, *Ph. Ch.* 118, 123; SWIETOSLAWSKI, *J. Chim. phys.* 22, 583; BERNER, *Soc.* 127, 2747; V., *Ph. Ch.* 123, 275; B., *Soc.* 1927, 338; MARICQ, BECKERS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 87, 1—32; C. 1928 I, 1892; ROTH, *Ph. Ch.* 186, 319; V., COOPS, R. 47, 608; V., C. 1929 I, 776; ROTH, *Z. El. Ch.* 38 [1932], 97; 45 [1939], 340.

Optische und elektrische Eigenschaften. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen in Hexan: CASTILLE, KLINGSTEDT, *C. r.* 176, 749, 750; CA., RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 634; C. 1928 II, 622; von Lösungen in Wasser: KEPLANKA, MARCHELEWSKI, *Bl.* [4] 35, 1614; 39, 1380; *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 87; C. 1926 II, 336; GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* 80, 101; LÓPEZ, C. 1927 I, 1580; DAHM, *J. opt. Soc. Am.* 15, 272; C. 1928 I, 1682; RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* 51, 488, 490; von Lösungen in Wasser und in Natronlauge: STENSTRÖM, REINHARD, *J. phys. Chem.* 29, 1480; in verd. Salzsäure und Natronlauge und in Phosphat- und Borat-Pufferlösungen: VLÈS, GEX, *C. r.* 180, 1344. Feste Benzoesäure fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ($\lambda = 365$ m μ) schwach blau (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 37, 108; vgl. a. VOHLÄNDER, DAEHN, B. 62, 548). Lumineszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: DE BEAUJEU, *J. Phys. Rad.* [6] 4, 262; C. 1924 I, 134; vgl. a. NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2001. Intensität und Polarisationsgrad des Streulichts bei der Lichtstreuung in Benzoesäure-Dampf: RAMANATHAN, SRINIVASAN, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* 9, 206; C. 1926 II, 1930. Beugung von Röntgenstrahlen an fester und geschmolzener Benzoesäure s. o.

Dipolmoment μ : 1,0 D (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, ALLGEIER, *Am. Soc.* 49, 2420; WI., *Phys. Z.* 29 [1928], 178). Elektrische Leitfähigkeit von fester und geschmolzener Benzoesäure zwischen 10° und 154,5°: RABINOWITSCH, *Ph. Ch.* 119, 72; Ж. 58, 233.

Eigenschaften von Benzoesäure enthaltenden Gemischen.

Mechanische und thermische Eigenschaften.

Zur gegenseitigen Löslichkeit von Benzoesäure und Wasser (ALEXEJEW, *Ann. Phys.* [N. F.] 28, 309, 332; H 96) vgl. noch SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 985, 988. Mischbarkeit mit Wasser bei Drucken zwischen 5 und 200 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* 20, 506. Löslichkeit von Benzoesäure in Wasser bei 20°: 2,865 g in 1000 g Lösungsmittel (FREUNDLICH,

¹⁾ Die Neubestimmung von JESSUP, GREEN (*Bur. Stand. J. Res.* 18 [1934], 469) ergab bei 25° 26 419 int. j = 6315,4 cal/g (im Vakuum gewogen; 1 cal = 4,1833 int. j; 1 cal₁₈ = 4,184, int. j) (vgl. a. COOPS, Mitarb., R. 66 [1947], 128). Später fanden JESSUP (*Bur. Stand. J. Res.* 29 [1942], 247; *Chem. Abstr.* 37 [1943], 824) 26 428,4 int. j, PROSEN, ROSSINI (*Bur. Stand. J. Res.* 33 [1944], 445) 26 429,3 int. j = 6317,8 cal/g. Zur Umrechnung von Joule in Kalorien vgl. E. SCHMIDT, *Naturwiss.* 34 [1947], 95; ROSSINI, *Chem. Reviews* 18 [1936], 241; E. F. MÜLLER, ROSSINI, *Am. J. Physics* 12 [1944], 1.

SLOTTMAN, *Bio. Z.* 188, 103; bei 20°: 2,89, bei 30°: 4,08, bei 40°: 5,55 g in 1 l Lösung (GAPON, *Ж.* 61, 373, 374; *C.* 1929 II, 1886); bei 23,5°: 3,2 g in 1 l Lösung (SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 362); bei 25°: 0,0276 (KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* 48, 1552), 0,0278 (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 155, 252; *Ph. Ch.* 127, 244), 0,02793 Mol in 1 l Lösung (RØRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* 49, 2679). Kritische Lösungstemperatur des binären Systems mit Wasser: 118,5° (TIMMERMANS), 115,5° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 988); der ternären Systeme aus Benzoesäure, Wasser und Phenol, Salicylsäure oder Anilin: BOUTARIC, CORBET, *C. r.* 179, 1320. Geschwindigkeit der Auflösung in Wasser bei 20°, 30° und 40°: GAPON. Ultramikroskopische Untersuchung der gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* 29, 238; *C.* 1922 I, 233; der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] 188, 91.

Löslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 25°: KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* 48, 1552; in Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration und in wäßr. Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DEUCKER, *M.* 53/54, 63; in wäßr. Lösungen von Natriumchlorid bei 18°: LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 247; von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei 20°: GÜNTTELBERG, SCHLÖDT, *Ph. Ch.* 135, 439, 440; von Magnesiumsulfat bei 25°: RØRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* 49, 2679; in wäßr. Lösungen von Natriumsalzen verschiedener Carbonsäuren: LA., *Z. anorg. Ch.* 155, 252; *Ph. Ch.* 127, 244, 247; von Natriumbenzolsulfonat und ähnlichen Salzen: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Bio. Z.* 188, 103; von Propionsäure-diäthylamid: C. H. BOEHRINGER Sohn, D.R.P. 403508; *C.* 1925 I, 1345; *Frdl.* 14, 1473. — Benzoesäure ist sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd; die gesättigte Lösung in flüssigem Ammoniak enthält 46 Gew.-% Benzoesäure (DE CARLI, *G.* 57, 351).

Benzoesäure löst sich bei Zimmertemperatur in 31,1 Tln. Tetrachlorkohlenstoff (SCHOWALTER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 38, 189; *C.* 1920 II, 91). Leicht löslich in Tetrachloräthylen (WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29 [1927], Nr. 23, S. 6). Löslichkeit (g in 1000 g Lösung) in Benzol zwischen 6,5° (49,2) und 103° (805): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 985, 989; in Benzol zwischen 4,3° (51) und 110° (889) und in Toluol zwischen 0° (44,4) und 110° (868): CHIPMAN, *Am. Soc.* 46, 2446; in trockenem und in mit Wasser gesättigtem Benzol bei 25°: v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180. 1000 g p-Cymol lösen bei 25° 65,0–65,5 g Benzoesäure (WHEELER, *Am. Soc.* 42, 1845). Löslichkeit in Äther bei 23,5°: 216 g in 1 l Lösung (SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 362); in Äther bei 0°: 233, bei 25°: 408 g in 1000 g Lösungsmittel, in Aceton bei 0°: 325, bei 25°: 508 g in 1000 g Lösungsmittel (CARROLL, ROLLEFSON, MATTHEWS, *Am. Soc.* 47, 1790); in Dioxan bei 25°: 3,12 Mol/l (HERZ, LORENTZ, *Ph. Ch.* [A] 140, 421). Löslichkeit in Aceton, Acetophenon, Phenol, Nitrobenzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff zwischen 0° und 100°: MORTIMER, *Am. Soc.* 45, 635. Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* 1928, 3112; bei 20° und 30°: WRIGHT, *Soc.* 1927, 1337; in Dioxan-Wasser-Gemischen bei 25°: HERZ, LORENTZ, *Ph. Ch.* [A] 140, 421. Löslichkeit in fetten Ölen: VERKADE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] 52, 279; *C.* 1921 I, 183.

H 96, Z. 11 v. u. statt „60 Tle.“ lies „100 Tle.“.

Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 227; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1967; WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 622; zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff: KLEIN, *Roczniki Chem.* 5, 105; *C.* 1926 II, 2870; zwischen Wasser und Benzol: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 368; SMITH, *J. phys. Chem.* 26, 268; v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180; WILCKEN, *Phil. Mag.* [7] 2, 287; *C.* 1926 II, 1236; zwischen Wasser oder wäßr. Natronlauge und Benzol: MURRAY, *J. biol. Chem.* 56, 582; zwischen Wasser oder wäßr. Salzlösungen und Benzol: HERZ, STANNER, *Ph. Ch.* 128, 406; zwischen verd. Schwefelsäure und Benzol: GROSSFELD, *Z. Unters. Lebensm.* 53 [1927], 471. Verteilung zwischen Wasser und Toluol: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 369; SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1956; zwischen Wasser oder salzsaurer Natriumchlorid-Lösung und Toluol: WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 622; zwischen Wasser und Xylol: SCH., L.; SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 220; zwischen Wasser und Äther: FRESSENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* 60, 356; SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 619; GROSSFELD, *Z. Unters. Lebensm.* 53 [1927], 470; BAYO, *Ar.* 1929, 673; zwischen Wasser und Benzin, Äther, Diisocamyläther, Anisol oder Phenetol: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 362, 364, 370, 371; zwischen Wasser, 1%iger Salzsäure oder salzsaurer Natriumchlorid-Lösung und Petroleum: WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 622, 623. Verteilung des Benzooat-Ions zwischen Wasser und Alkohol bei 25° (aus EMK-Messungen berechnet): BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 362. Benzoesäure wird der Aceton-Lösung durch Glycerin nicht entzogen (SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 729).

Kryoskopisches Verhalten in Benzol: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 8 [1914], 1161; *C.* 1925 I, 1557; PETERSON, RODEBUSH, *J. phys. Chem.* 32, 715; in feuchtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, *J. phys. Chem.* 30, 699; in Alkohol + Benzol: WRIGHT, *Soc.* 127, 2337; in Campher: HANTZSCH, *B.* 58, 684; in Malonitril: SCHENCK, FINKEN, *A.* 462, 281; in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Erniedrigung des Umwandlungspunktes der Verbindung $3(CH_3)_2CO + NaI$ durch Benzoesäure: OSAKA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 294; *C.* 1928 II, 2443; 1929 I, 978. — Thermische Analyse des binären Systems mit

Schwefel: KRUYT, *Ph. Ch.* 67 [1909], 329; HAMMICK, HOLT, *Soc.* 1927, 494; mit Anilin: KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* 46, 203. Thermische Analyse von binären Systemen, die Eutektika aufweisen, s. u. in Tabelle 1. Thermische Analyse der ternären Systeme mit Acetonitril und N-Acetyl-benzamid: KREMANN, Mitarb., *M.* 43, 350; mit 2- und 3-Chlor-benzoesäure: HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2521, 2522; mit Salicylsäure und m-Phenylendiamin: GLININ, *Ж.* 60, 1644; *C.* 1929 II, 873. Thermische Analyse der quaternären Systeme mit Essigsäure, Acetanhydrid und Benzoessäureanhydrid: KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 360; mit Acetamid, Acetonitril

Tabelle 1. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	Benzoessäure in		Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	Benzoessäure in		Additionsverbindungen
		Mol-%	Gew.-%			Mol-%	Gew.-%	
Naphthalin ¹⁾ . . .	68	ca. 70	—	p-Toluidin ⁷⁾ . . .	28	—	25	1:1; F: ca. 52°
Resorcin ¹⁾ . . .	86	60	—		52	—	ca. 56	
Campher ²⁾ . . .	56,5	37,5	—	p-Toluidin ⁸⁾ . . .	23	—	28	1:1; F: 50°
3-Nitro-benzaldehyd ³⁾	48	—	ca. 13		48	—	ca. 56	
Benzil ³⁾ . . .	78	—	ca. 27	α-Naphthylamin ⁷⁾ .	33	—	21	—
3-Oxy-benzaldehyd ⁴⁾	83	—	32	β-Naphthylamin ⁷⁾ .	78	—	46	—
Dianisalaceton ⁵⁾ . .	ca. 83	—	38					2C ₇ H ₅ O ₂ + C ₆ H ₅ N ₃ ; F: 106,5°
Acetamid ⁶⁾ . . .	38	—	56,5	o-Phenylendiamin ⁷⁾	85 102	— —	27,5 77	
Benzamid ⁶⁾ . . .	79,5	—	48					1:1; F: 83,5°
Urethan ¹⁾ . . .	31	25	—	m-Phenylendiamin ⁷⁾ ⁸⁾ . . .	51 81	— —	13 64	
Harnstoff ¹⁾ ⁷⁾ . . .	76—78	50	70					1:1; F: 137°
Salicylsäure ⁸⁾ . . .	108,5	60,4	—	p-Phenylendiamin ¹⁾	102,5 121	25 80	— —	
Diphenylamin ¹⁾ . .	50	10	—					1:1; F: 66°
Acetanilid ¹⁾ . . .	76	40	—	p-Phenylendiamin ⁷⁾	104 121	— —	16 79	
Benzanilid ¹⁾ . . .	109	75	—					—
				Azobenzol ¹⁰⁾ . . .	58	—	17	
				Piperonal ³⁾ . . .	28	—	13,4	—
								1:1; F: 66°
				Antipyrin ¹¹⁾ . . .	59,5 59,5	— —	36,5 49,5	

¹⁾ PUSCHIN, WILOWITSCH, *B.* 58, 2864—2868. — ²⁾ JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 9 [1915], 1309; *Izv. ross. Akad.* [6] 13 [1919], 768; *C.* 1925 I, 1932; II, 524. — ³⁾ PASSERINI, *G.* 54, 676—681. — ⁴⁾ KREMANN, POGANTSCH, *M.* 44, 166, 173. — ⁵⁾ PFEIFFER, *A.* 440, 249, 264. — ⁶⁾ KR., MAUERMANN, OSWALD, *M.* 43, 341, 343. — ⁷⁾ KR., WEBER, ZECHNER, *M.* 46, 194 bis 201, 221. — ⁸⁾ GLININ, *Ж.* 60, 1644; *C.* 1929 II, 873. — ⁹⁾ BARTHOLOMEW, WARK, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* 60, 389; *C.* 1928 I, 2941. — ¹⁰⁾ KR., ZECHNER, *M.* 46, 171, 172. — ¹¹⁾ KR., MARKTL, *M.* 41, 2.

und Benzoessäureanhydrid und mit Acetamid, Benzoessäureanhydrid und N-Acetyl-benzamid: KR., Mitarb., *M.* 43, 348, 350; des quinären Systems mit Benzoessäure, Acetamid, Acetonitril, Benzoessäureanhydrid und N-Acetyl-benzamid: KR., Mitarb., *M.* 43, 346, 349.

Ebullioskopisches Verhalten in Trichloräthylen und Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 15, 17; *C.* 1928 I, 166; in Äther-Aceton-Gemischen: CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, *Am. Soc.* 47, 1795, 1798. Zusammensetzung des Dampfes über Lösungen in 1 Mol Alkohol + 1 Mol Wasser: WRIGHT, *Soc.* 123, 2496; in Äther-Aceton-Gemischen: C., R., M., *Am. Soc.* 47, 1788. Druck und Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wässrigen Lösung beim Siedepunkt: SIDGWICK, *Soc.* 117, 404. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3145; *C.* 1928 I, 167; KNETEMANN, *R.* 47, 957. Benzoessäure enthaltende binäre Azeotrope s. in Tabelle 2, S. 78.

Dichte von Lösungen in Benzol: WILLIAMS, ALLGRIER, *Am. Soc.* 49, 2418; in Hexan und Schwefelkohlenstoff: WL., OGG, *Am. Soc.* 50, 97, 98; in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* 26 [1920], 60; in Anilin: POUND, *J. phys. Chem.* 31, 554; in Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* 430, 216.

Dichte und Viscosität einiger Lösungen von Benzoessäure und von Benzoessäure + Anilin, p-Toluidin oder Piperidin in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* 122, 373, 375. Diffusion in Wasser und in wässr. Lösungen von Natriumbenzolsulfonat und Natriump-toluolsulfonat bei 12,2—13,2°: FREUNDLICH, KRÜGER, *Bio. Z.* 205, 189, 190.

Oberflächenspannung wässr. Lösungen: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* 120, 94; ZAHN, *R.* 45, 786; BAYO, *Ar.* 1929, 672; vgl. a. ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 568. Bewegungserscheinungen auf Wasser: KARCSZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* 162, 23. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* 32, 262.

Tabelle 2. Benzoesäure enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	KP ₇₆₀ °	Gew.-% Benzoesäure	Komponente	KP ₇₆₀ °	Gew.-% Benzoesäure
1.4-Dibrom-benzol ¹⁾ . .	219,5	3,8	Diphenyläther ¹⁾ . . .	246,7	59
4-Chlor-1-nitro-benzol ²⁾	237,8	16	Thymol ¹⁾	ca. 232,8	1,5(?)
4-Nitro-toluol ¹⁾	237,5	11	Brenzcatechin ¹⁾ . . .	245,9	2
Naphthalin ¹⁾	217,7	5	Eugenol ¹⁾	250,4	96,5
1-Chlor-naphthalin ²⁾ . .	247,8	50,5	Eugenolmethylether ¹⁾	250,3	89
1-Brom-naphthalin ²⁾ . .	249,5	ca. 95	Zimtaldehyd ¹⁾	ca. 250,2	ca. 90
1-Methyl-naphthalin ¹⁾ .	239,6	27	Isobutylbenzoat ¹⁾ . .	241,2	ca. 12
Diphenyl ²⁾	246,1	50,5	Äthylsalicylat ¹⁾ . . .	233,9	6
Acenaphthen ²⁾	ca. 250	—	Safrol ¹⁾	234,8	12,5
Diphenylmethan ¹⁾ . . .	249	82	Isosafrol ¹⁾	245,9	53,5

¹⁾ LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 118, 120. — ²⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 22, 24.

Adsorption von Benzoesäure aus wäBr. Lösungen durch verschiedene aktivierte Holzkohlen: SCHLOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 94, 44; SCH., *Ph. Ch.* 100, 426; RUFF, *Z. ang. Ch.* 38, 1166; R., HOHLFELD, *Koll.-Z.* 36, 33, 35; C. 1925 I, 2156; KRESTINSKAJA, *Ж.* 58, 1014, 1015; 61, 2111; C. 1927 I, 2047; 1930 II, 529; HEYNE, POLANYI, *Ph. Ch.* 132, 393; an aktivierte Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* 45, 1109; MILLER, *J. phys. Chem.* 30, 1163; 31, 1207; an verschiedene Tierkohlen: MI.; SCHLOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 68; Ж. 60, 107; KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 75; KOLTHOFF, VAN DER GOOT, *R.* 48, 280; BAYO, *Ar.* 1929, 673; an verschiedene Kohlenarten: UMETSU, *Bio. Z.* 135, 477. Adsorption an verschiedene Kohlenarten aus wäBr. Saccharose-Lösung: MILLER, BANDEMER, *Am. Soc.* 49, 1689; an Tierkohle aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708; an aktivierte Holzkohle aus Lösungen in wäBr. Alkohol, Alkohol + Äther, Alkohol + Toluol und Äther + Toluol: SCHLOW, PEWSNER, *Ph. Ch.* 118, 364, 366, 367; Ж. 59, 158. An Zuckerkohle adsorbierte Benzoesäure läßt sich der Kohle durch Schütteln mit Benzol und Wasser fast quantitativ entziehen (MILLER, *Am. Soc.* 46, 1154).

Adsorption an Kieselsäure oder Silicagel aus Lösungen in Wasser: MEHROTRA, DHAR, *Z. anorg. Ch.* 155, 299; in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroleum: PATRICK, JONES, *J. phys. Chem.* 29, 5; in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol: BARTELL, FU, *J. phys. Chem.* 33, 680, 685; in Benzin: ALEXANDROW, Ж. 58, 1364. Adsorption aus wäBr. Lösungen an Aluminiumoxyd, Eisen(III)-oxyd und Mangan(IV)-oxyd: SCHLOW, *Ph. Ch.* 100, 429, 430; an Eisen(III)-hydroxyd und Chrom(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* 31, 526, 929.

Wirkung auf die Quellung des Caseins: ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, *Koll.-Z.* 38, 236; C. 1926 I, 3129. Koagulierende Wirkung von Benzoesäure auf Lösungen von Casein und Edestin: IS., BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* 38, 239; C. 1926 I, 3307; auf Mastixsol und Eisen(III)-hydroxyd-Sol: SCHLOW, *Ph. Ch.* 100, 436; auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol und Arsensulfid-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786.

Wärmetönung beim Verdünnen einer wäBr. Lösung: NAUDÉ, *Ph. Ch.* 135, 223.

Optische und elektrische Eigenschaften.

Brechungsindices von Lösungen in Wasser: KAILAN, *Ph. Ch.* 95, 234 Anm.; in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* 26 [1920], 60; in Chinolin: KROLLFFEFFER, *A.* 430, 216. Absorptionsspektrum von Lösungen s. S. 75. Fluoreszenzspektrum einer alkal. Benzoesäure-Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung: ALBRECHT, *Ph. Ch.* 136, 329. Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig Benzoesäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Photolumineszenz einer festen Lösung von Fluoresceinnatrium in Benzoesäure: CARRELLI, PRINGSHEIM, *Z. Phys.* 18 [1923], 324; C. 1924 I, 135.

Dielektrizitäts-Konstanten von Lösungen in Wasser: BLÜH, *Ph. Ch.* 106, 350; WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* 129, 412; vgl. DEVOTO, *G.* 60 [1930], 521; in Benzol: PARTINGTON, *Phil. Mag.* [7] 1, 1038; C. 1926 II, 2145; WILLIAMS, ALLGEIER, *Am. Soc.* 49, 2418; in Benzol und Nitrobenzol: NAYDER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1925, 252, 254; C. 1926 I, 2884; in Hexan und Schwefelkohlenstoff: WILLIAMS, OGG, *Am. Soc.* 50, 97, 98. Elektrische Doppelbrechung einer Suspension von Benzoesäure in Toluol: PROCOPIU, *C. r.* 172, 1173; *Ann. Physique* [10] 1, 251, 252. Zur Zerstäubungselektrizität wäBr. Lösungen vgl. ZERHUSEN, *Verh. Akad. Amsterdam* 28, 1115; C. 1921 I, 929. Elektroosmotisches Verhalten von Salzsäure, Natronlauge und Kaliumchlorid-Lösung verschiedener Konzentration gegen Benzoesäure: MUKHERJEE, IYER, *J. indian chem. Soc.* 3, 310, 312; C. 1927 I, 1930.

Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Benzoesäure in Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 25°: KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* 48, 1552; in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration und in wäbr. Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* 53/54, 63, 64; in wäbr. Ameisensäure und Oxalsäure: KAILAN, *Ph. Ch.* 95, 232, 234; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503; in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 143; in Acrolein bei 0°: MOUREU, BOUTARIC, DUFRAISSE, *J. Chim. phys.* 18, 346; in Anilin bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 81, 554, 559; in Dioxan-Wasser-Gemischen bei 18°: HERZ, LORENTZ, *Ph. Ch.* [A] 140, 422. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Ammoniak, Harnstoff und verschiedenen Aminen in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* 47, 768, 770; von Gemischen mit Anilin in wäbr. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 136; in Methanol bei 25°: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* 119, 453; von Gemischen mit α -Picolin in wasserfreiem und wasserhaltigem Anilin bei 25°: G., JOHNSON, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 257. Ionenbeweglichkeit in Wasser und Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605.

Potential einer Platin-Sauerstoff-Elektrode in 0,5n-Natriumbenzoat-Lösung bei $p_H = 8$: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* 149, 17. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zwischen Luft und Lösungen von Benzoesäure in Wasser oder 0,01n-Salzsäure: FRUMKIN, *Ph. Ch.* 116, 490; F., DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* 123, 331, 342. Elektromotorische Kräfte von Benzoesäure und Benzoate enthaltenden Ketten: RØRDAM, *Ph. Ch.* 99, 490; C. 1922 III, 46; FICHTER, UHL, *Helv.* 3, 35; BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 51; DRUCKER, *M.* 53/54, 66; vgl. a. BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 362. p_H einiger Lösungen von Benzoesäure + Natriumbenzoat in Wasser und wäbr. Salzlösungen: KOLTHOFF, BOSCH, *R.* 47, 876; GÜNTEMBERG, SCHIÖDT, *Ph. Ch.* 135, 440; vgl. a. FENWICK, GILMAN, *J. biol. Chem.* 84, 624; in wäbr. Alkohol: MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* 116, 147; in wäbr. Methanol: MIZ., *Ph. Ch.* 118, 330; KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 25. Potentiometrische Titration in wäbr. Lösung: AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* 110, 104. Verhalten gegen Indikatoren in Wasser: PRIDEAUX, *Soc.* 123, 1626; in Benzol: BRÖNSTED, *B.* 61, 2062.

Elektrolytische Dissoziationskonstante¹⁾ k in Wasser bei 18°: $7,0 \times 10^{-5}$ (aus potentiometrischen p_H -Messungen; für p_H korrigiert) (KOLTHOFF, BOSCH, *R.* 47, 876); bei 20°: $6,49 \times 10^{-5}$ (durch potentiometrische Titration) (AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* 110, 105); bei 25°: $6,5 \times 10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit; ohne nähere Angaben) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 155, 252); bei 73°: $4,6 \times 10^{-5}$ (durch Zuckerinversion) (DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* 7, 861). Dissoziationskonstante in Natriumchlorid- und Kaliumchlorid-Lösungen bei 20°: GÜNTEMBERG, SCHIÖDT, *Ph. Ch.* 135, 440; in wäbr. Methanol bei 18°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* 118, 330; bei 20°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 25; in wäbr. Alkohol bei 19°: MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* 116, 148; bei 25° und 73°: D., Ts., *Helv.* 7, 861, 871. Verlauf der Salzbildung von in Tetrachlorkohlenstoff gelöster Benzoesäure mit wäbr. Natronlauge: KLEIN, *Roczniki Chem.* 5, 105; C. 1926 II, 2870; vgl. a. K., *Z. anorg. Ch.* 137, 58.

Katalytische Wirkungen. Erhöhung des Entflammungspunktes von Alkohol durch Benzoesäure: WRIGHT, *Soc.* 121, 2250. Einfluß von Benzoesäure auf die Umlagerung von Diazoaminobenzol in 4-Amino-azobenzol in Anilinlösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSON, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252. Wirkung des Benzoat-Ions auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* 108, 198.

Chemisches Verhalten.

Benzoesäure wird beim Erhitzen in einem Stahlgefäß auf 400° nur wenig verändert (HERNDON, REID, *Am. Soc.* 50, 3069, 3072). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom auf 500—540° entstehen ca. 15% der berechneten Menge Benzol und geringe Mengen Diphenyl (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 106; C. 1928 I, 2370). Thermische Zersetzung in Gegenwart von Wasser und Alkalien s. S. 81. Bei der Elektrolyse von wäbr. Natriumbenzoat-Lösungen entsteht an der Anode Wasserstoffperoxyd, aber kein Diphenyl (BERMEJO, BLAS, *An. Soc. españ.* 27, 228—235; C. 1929 II, 712). Geringe Mengen Diphenyl bilden sich bei der Elektrolyse von Mangan(II)-benzoat in geschmolzener Benzoesäure an Platin-Elektroden bei ca. 170° (SCHALL, *Z. El. Ch.* 28, 508). Bei der Elektrolyse einer Schmelze aus Benzoesäure, Kaliumbenzoat, 2-Nitro-benzoesäure und Wasser bilden sich an der Silberanode geringe Mengen Phenylbenzoat (SCHALL, *Z. El. Ch.* 28, 510). Elektrolytische Oxydation und Reduktion von Benzoesäure s. S. 80.

In Wasser gelöste Benzoesäure zersetzt sich an der Luft bei der Einw. von ultravioletem Licht oder von durchdringender Radiumstrahlung teilweise unter Bildung von Ameisensäure, Oxalsäure und anderen Produkten (KAILAN, *Ph. Ch.* 95, 232, 236; *M.* 41, 312). Oxydation zu Kohlendioxyd durch Sauerstoff in Gegenwart von Kupferpulver in Wasser bei 20° und durch

¹⁾ Zusammenstellung neuerer Werte, die für 25° eine thermodynamische Dissoziationskonstante $k = \text{ca. } 6,3—6,5 \times 10^{-5}$ ergeben: DIPPY, *Chem. Reviews* 25 [1939], 206; v. HALBAN, BRÜLL (*Helv.* 27 [1944], 1721) fanden $k = 6,1 \times 10^{-5}$.

Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid in Wasser: WIELAND, A. 484, 190, 195. Beim Behandeln von Magnesiumbromid-benzoat mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther entsteht Benzopersäure (ODDO, BINAGHI, R. A. L. [5] 82 II, 352; G. 54, 199). Benzoessäure wird durch 30%iges Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure (KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* 57, 566; C. 1927 I, 1902) und durch Mangan(VII)-oxyd in konz. Schwefelsäure oder Tetrachlorkohlenstoff (DURAND, C. r. 178, 1194) in der Kälte zu Kohlendioxyd oxydiert. Geschwindigkeit der Oxydation zu Kohlendioxyd durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung: BOTSTIBER, *Bio. Z.* 174, 71; in verd. Natronlauge: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 655, 660, 662; C. 1931 II, 428. Oxydation mit Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* 53/54, 3. Benzoessäure gibt bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode in 0,2 n-Schwefelsäure bei 50—60° unter Kohlendioxyd-Entwicklung geringe Mengen 2,5-Dioxy-benzoessäure und Hydrochinon, sehr geringe Mengen Brenzcatechin und andere Produkte (FICHTER, UHL, *Helv.* 8, 26). Bei der elektrolytischen Oxydation an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure stellten BAUR, MÜLLER (*Z. El. Ch.* 84, 102) die Bildung von Benzol, Kohlendioxyd und geringen Mengen Kohlenoxyd fest.

Hydrierung zu Hexahydrobenzoessäure (vgl. H 98; E I 57) erfolgt auch in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck (SKITA, A. 481, 19); bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei Zimmertemperatur bilden sich daneben bis zu 40% der theoretischen Menge Hexahydrobenzoessäureäthylester; bei Anwendung höherer Alkohole tritt keine oder nur geringe Esterbildung ein (WASER, *Helv.* 8, 118). Bei der Hydrierung von Lithium-, Natrium-, Calcium- und Bariumbenzoat in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd ohne Lösungsmittel bei 270—300° und 80—92 Atm. Anfangsdruck bilden sich die entsprechenden Salze der Hexahydrobenzoessäure neben Benzol, Cyclohexan und Carbonaten sowie geringen Mengen Methan (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* 58, 122; B. 59, 307; vgl. I., PHILIPPOW, *Ж.* 40 [1908], 507; B. 41, 1004); Geschwindigkeit dieser Reaktion: I., R. Kaliumbenzoat wird durch Wasserstoff und Nickel(III)-oxyd unter analogen Bedingungen nur wenig verändert; Zink-, Eisen(II)- und Nickel(II)-benzoat zersetzen sich unter Bildung von Methan, Kohlendioxyd und anderen Produkten (I., R., *Ж.* 58, 122; B. 59, 307). Bei der Hydrierung einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat in Gegenwart von Nickeloxyd bei 300° und 92 Atm. Anfangsdruck erhält man neben Hexahydrobenzoessäure Cyclohexan, Methan und sehr wenig Benzol (I., R., *Ж.* 58, 1339; B. 59, 2029). Benzoessäure gibt bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol das Jodmagnesiumsalz des Stilbendiols (E II 6, 988), das bei der Hydrolyse in Benzoin übergeht, und geringe Mengen Benzil (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2766). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion (vgl. H 98) an Bleikathoden bei Stromdichten von ca. 1 Amp./cm² in relativ konzentrierten alkoholisch-schwefelsauren Lösungen (20—40 g Benzoessäure in 70 g Alkohol + 30 g Schwefelsäure) bei 20—30° Benzylalkohol (METTLER, B. 38 [1905], 1748; FICHTER, STEIN, *Helv.* 12, 822, 825); bei einer Stromdichte von 1,2—1,3 Amp./cm² in siedender 60%iger wäßriger Schwefelsäure bilden sich neben Benzylalkohol erhebliche Mengen Dibenzyläther und geringe Mengen Isohydrobenzoin (DECANS, DUFOUR, *Bl.* [4] 87, 1168, 1173). Reduziert man mit einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² in verdünnten Lösungen (20 g Benzoessäure in 175 g 70%igem Alkohol + 75 g Schwefelsäure), so erhält man Δ^{1-2} -Dihydro-benzoessäure-äthylester (S. 62) und geringe Mengen Benzol und Kohlendioxyd (BAUR, MÜLLER, *Z. El. Ch.* 84, 98; SOMLÓ, *Z. El. Ch.* 85, 264; vgl. FICHTER, STEIN).

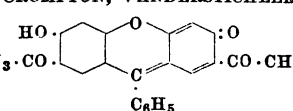
Benzoessäure gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 378; C. 1927 I, 721). Zur Konstitution der bei der Einw. von Jod auf Silberbenzoat in Äther oder Benzol entstehenden Verbindung $C_{14}H_{10}O_4I_2Ag$ (H 99) vgl. WIELAND, FISCHER, A. 446, 52. Die Verbindung $C_{14}H_{10}O_4I_2Ag$ bildet sich aus Silberbenzoat und Jod in Äther oder Benzol schon bei Zimmertemperatur und gibt beim Erhitzen auf 150—180° Benzoessäure, Jodbenzol, Phenylbenzoat, [4-Jod-phenyl]-benzoat und andere Produkte (W., F., A. 446, 67, 68). Silberbenzoat verpufft beim Erhitzen mit Jod ohne Lösungsmittel auf 150—160° und gibt dabei außer den eben genannten Produkten auch 1,4-Dijodbenzol (W., F., A. 446, 67, 70).

Benzoessäure wird beim Erhitzen mit 22,5%iger Salpetersäure auf 180—185° unter Sauerstoffdruck nur langsam nitriert und oxydiert (ASKENASY, ELÖD, A. 461, 124). Mengenverhältnis von 2-Nitro-benzoessäure und 3-Nitro-benzoessäure bei der Nitrierung von Benzoessäure bei verschiedenen Temperaturen (vgl. H 99): SCHEFFER, BRANDSMA, R. 45, 531; COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 840. Bei der Nitrierung mit Stickstoffpentoxyd in Gegenwart von Phosphor-pentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei —15° bis —10° erhält man ca. 86% 3-Nitro-benzoessäure (COOPER, INGOLD); 3-Nitro-benzoessäure entsteht auch beim Behandeln von Benzoessäure mit einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,502) bei 30° (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145). Zur Bildung von Benzoessäure-sulfonsäure-(3) als Hauptprodukt der Mono-sulfurierung (H 99; E I 58) vgl. noch SENDERENS, ABOULENC, C. r. 186, 1497. Überführung in Benzoessäure-disulfonsäure-(3,5) (H 99) läßt sich auch durch Erhitzen mit 50%igem Oleum auf 200—220° bis zur Wasserlöslichkeit, Einleiten von Chlorsauerstoff bei 140—150° und anschließendes Erhitzen auf 250—260° oder besser durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf

250—260° bewirken (BRUNNER, *M.* 50, 218). Benzoesäure gibt mit Sulfurylchlorid und Pyridin in Chloroform Benzoylchlorid und N-Pyridiniumsulfonsäure (Syst. Nr. 3051) (BAUMGARTEN, *B.* 60, 1178). Liefert beim Erwärmen mit Siliciumtetrachlorid in Benzol auf 50° Benzoylchlorid (MONTONNA, *Am. Soc.* 49, 2115; vgl. TAURKE, *B.* 38 [1905], 1670).

Beim Erhitzen von Benzoesäure, Natriumbenzoat oder Kaliumbenzoat mit Wasser unter Druck auf 300—400°, bei der Destillation von Natriumbenzoat für sich unter gewöhnlichem Druck bei 500—540° oder mit überhitztem Wasserdampf und beim Erhitzen von Kaliumbenzoat auf Rotglut erfolgt Zersetzung unter Bildung von Benzol, Kohlendioxyd und anderen Produkten; beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Wasser unter Druck auf 450° und beim Erhitzen von Benzoesäure mit überschüssigem Natriumhydroxyd oder Calciumhydroxyd erhält man über 90% der berechneten Menge Benzol (SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 82, 83, 88, 91; *C.* 1924 I, 2423). Zersetzung von Kupfer(II)-benzoat beim Erhitzen mit Wasser auf 300°: SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 90, 91; *C.* 1924 I, 2423. Bei der thermischen Zersetzung von Lithiumbenzoat (ROJAHN, SCHULTEN, *B.* 59, 500) und von Magnesiumbenzoat (IWANOW, *Bl.* [4] 43, 445) bilden sich ca. 30% der berechneten Menge Benzophenon; geringe Mengen Benzophenon entstehen auch beim Erhitzen von Magnesiumbromid-benzoat (I.). Calciumbenzoat zersetzt sich beim Erhitzen (vgl. H 100) unter 1 mm Druck bei 420°, unter gewöhnlichem Druck bei 550° unter Bildung von Benzophenon und geringen Mengen Benzoesäureanhydrid (DOSIOS, LEUCADITIS, *C. r.* 184, 1459, 1460). Thermische Zersetzung des Salzes $C_6H_5 \cdot S \cdot HgC_2H_5O_2$ s. S. 85. In Pyridin gelöste Benzoesäure greift Kupfer an unter Bildung einer Verbindung von Kupfer(II)-benzoat mit Pyridin; die Reaktion wird durch Sauerstoff beschleunigt (MOHLER, *Helv.* 8, 748, 756); Geschwindigkeit dieser Reaktion: M.

Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei 25°: GOLDSCHMIDT, DAHL, *Ph. Ch.* 114, 17; in Gegenwart von Chlorwasserstoff und p-Toluolsulfonsäure oder β -Naphthalinsulfonsäure bei Siedetemperatur: VAN DUIN, *R.* 40, 732; mit Isobutylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 124, 30; mit wasserfreiem und wasserhaltigem Äthylenglykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, MELKUS, *M.* 48, 11. Über Veresterung mit aliphatischen Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure vgl. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 152 [1911], 1855; *A. ch.* [9] 18, 165. Magnesiumjodid-benzoat gibt mit Diäthylsulfat in Äther geringe Mengen Äthylbenzoat (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* 44, 2625); in analoger Weise bilden sich bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] auf Magnesiumbromid-benzoat in Äther geringe Mengen $[\beta$ -Chlor-äthyl]-benzoat (GL, BEABER, *Am. Soc.* 45, 841). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit 1 Mol Phenoxydichlorphosphin (E II 6, 165) auf 90° bilden sich Phenylbenzoat, Benzoylchlorid und andere Produkte (ANSCHÜTZ, *A.* 439, 274).

Benzoesäure gibt beim Erwärmen mit Äthyl- $[\alpha,\beta$ -dichlor-vinyl]-äther (E II 1, 780) Chloressigsäureäthylester und geringere Mengen Benzoylchlorid (CROMPTON, VANDERSTICHELE, *Soc.* 117, 692). Beim Erhitzen von etwas mehr als 1 Mol Benzoesäure mit 2 Mol Resacetophenon und Zinkchlorid auf 140—145° entsteht 6-Oxy-9-phenyl-2.7-diacetyl-fluoron (s. $CH_3 \cdot CO \cdot$  $\cdot CO \cdot CH_3$ nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2562) (CHAKRAVARTI, *Am. Soc.* 46, 684).

Über Bildung von gemischten Ketonen (vgl. H 102; E I 58) beim Leiten von Benzoesäure und anderen Carbonsäuren über Calciumcarbonat bei erhöhter Temperatur vgl. DOSIOS, LEUCADITIS, *C. r.* 184, 1460. Über mit Hilfe der thermischen Analyse ausgeführte reaktionskinetische Untersuchungen am System $2C_6H_5 \cdot CO_2H + (CH_3 \cdot CO)_2O$ vgl. KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 359, 363. Untersuchung der Reaktion mit Acetonitril (H 103) durch thermische Analyse: KR., Mitarb., *M.* 43, 348, 356. Benzoesäure gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chrompulver ca. 20% der berechneten Menge 2-Benzoyl-benzoesäure (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 514, 517; *C.* 1929 I, 501). Natriumbenzoat liefert in siedendem Benzol mit 0,5 Mol Oxalylchlorid Benzoesäureanhydrid, mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid Benzoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606, 607; vgl. A., WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* 40 [1918], 426).

Bei 24-stdg. Ultraviolett-Bestrahlung eines Gemisches aus je 1 Mol Benzoesäure und Anilin entstehen geringe Mengen Benzanilid (STOERMER, ROBERT, *B.* 55, 1040). Benzoesäure gibt mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Triphenylcarbinol (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 452). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Magesiumbenzoat oder Magnesiumbromid-benzoat in Äther erhält man Benzophenon (IWANOW, *C. r.* 186, 443). Benzoesäure entwickelt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid oder Äthylmagnesiumbromid ca. 1 Mol Methan bzw. Äthan (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* 49, 2817). Über Entwicklung von Äthan bei der Umsetzung mit Zinkdiäthyl in Gegenwart von Pyridin vgl. HAUROWITZ, *Mikroch.* 7, 91; *C.* 1929 I, 2452.

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Eine ausführliche Übersicht über das biochemische und physiologische Verhalten von Benzoesäure, besonders über die Umwandlung von Benzoesäure in Hippursäure und Benzoyl-

glucuronsäure im menschlichen und tierischen Organismus unter normalen und pathologischen Verhältnissen, über die physiologischen Wirkungen und die Anwendung in der Medizin, die anti-septische Wirkung und über das Verhalten als Konservierungsmittel findet sich bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 279 bis 319. In den folgenden Abschnitten sind nur ausgewählte Angaben zusammengestellt.

Benzoessäure wird auch im Organismus des Frosches und der Schildkröte in Hippursäure übergeführt (KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* 6, 22; *C.* 1926 II, 787). Junge Ratten bleiben bei natriumbenzoathaltiger Kost nur bei gleichzeitiger Verfütterung von Glycin lebens- und wachstumsfähig (GRIFFITH, *J. biol. Chem.* 82, 415). Bei der Durchströmung der überlebenden Hundeniere mit Blut, dem Natriumbenzoat und Glycin zugesetzt sind, bildet sich Hippursäure (SNAPPER, GRÜNBAUM, NEUBERG, *Nederl. Tijdschr. Geneesk.* 67, 426; *C.* 1923 I, 1638). Natriumbenzoat geht im bebrüteten Hühnerrei in Ornithursäure über (TAKAHASHI, *H.* 178, 296).

Einfluß von Benzoessäure und Natriumbenzoat auf das Wachstum von Pflanzenkeimlingen: MACHT, LIVINGSTON, *J. gen. Physiol.* 4, 580; *C.* 1922 III, 1091; BOKORNY, *Bio. Z.* 182, 203; 145, 306.

Entwicklungshemmende Wirkung auf *Penicillium glaucum*: WATERMAN, KUIPER, *R.* 48, 324; auf *P. glaucum* und verschiedene andere Mikroorganismen: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; *C.* 1926 II, 1959. Wirkung auf die Nitrat-Assimilation bei Schimmelpilzen: KLEIN, EIGNER, MÜLLER, *H.* 159, 218.

Benzoessäure wird von Hefe nicht als Kohlenstoffquelle verwertet (BOKORNY, *Bio. Z.* 182, 207). Wirkung von Natriumbenzoat auf das Wachstum verschiedener Hefen: TANNER, STRAUCH, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* 23, 449; *C.* 1927 I, 1330; MACHT, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* 23, 638; *C.* 1928 I, 814. Über Wirkung von Benzoessäure und Benzoaten auf die alkoh. Gärung vgl. z. B. HARVEY, *Am. J. Pharm.* 94 [1922], 800; MAMELI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 8, 562; *C.* 1927 I, 1032; ZELLER, *Bio. Z.* 175, 140. Einw. von Benzoessäure auf Speichel- und Pankreas-Amylase: SHERMAN, NAYLOR, *Am. Soc.* 44, 2962; auf Ricinus-Urease: ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* 45, 2681; auf Succinodehydrogenase: MÄHLÉN, *Skand. Arch. Physiol.* 53, 165; *C.* 1928 I, 2412; von Natriumbenzoat auf Kartoffel-Tyrosinase: LANDSTEINER, SCHEER, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* 24, 693; *C.* 1929 I, 2543. Einfluß von Natriumbenzoat auf die Wirksamkeit von Tetanustoxin: VINCENT, *C. r.* 186, 1177.

Verwendung.

Anwendung in der Medizin und Verwendung als Konservierungsmittel s. im vorangehenden Kapitel. Verwendung bei der Isolierung und Reinigung von Insulin: MOLONEY, FINDLAY, *J. biol. Chem.* 57, 359; *C.* 1924 I, 2384; BEST, SCOTT, *J. biol. Chem.* 57, 714. Benzoessäure erhöht die Haltbarkeit von Wasserstoffperoxyd (CHARTIER, *J. Pharm. Chim.* [8] 3, 555; *C.* 1926 II, 2615; vgl. POETSCHKE, *J. ind. Eng. Chem.* 14 [1922], 185) und von Adrenalinhydrochlorid-Lösungen (VAN DER HOOF, HASKELL, *Ber. Physiol.* 21 [1924], 491) und verzögert die Autoxydation von fetten Ölen (DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI, *Ann. Chim. applic.* 15, 480, 482; *C.* 1926 I, 2059). Anwendung bei der Herstellung von Celluloseäther-Massen: Eastman Kodak Co., FARROW, A. P. 1494472; *C.* 1924 II, 2716; von Phenolformaldehydharzen: Wenjact G. m. b. H., D.R.P. 351104; *C.* 1922 IV, 256; Höchster Farbw., D.R.P. 386733; *C.* 1924 I, 2744; zum Haltbarmachen von Nitroglycerinsprengstoffen: DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1390671; *C.* 1922 IV, 1155.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung, besonders in Nahrungsmitteln: L. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 319; A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II [Berlin 1935], S. 1126, 1152, 1168; A. BEYTHIEN, ebenda, Bd. V [Berlin 1938], S. 650, 665. Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 76.

Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation: KEMPF, *Fr.* 62, 289, 292; durch Sublimation und durch Fällung als Bleibenzoat oder Silberbenzoat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 363; O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. von L. ROSENTHALER [Berlin 1931], S. 314.

Bei der Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd und Eisenchlorid (Reaktion von JONESCU; vgl. H 106; E I 59) wird das Auftreten der Violettfärbung durch geringe Mengen Mangan(II)-sulfat beschleunigt (SCHMATOLIA, *P. C. H.* 69, 83; *C.* 1928 I, 1972); eine weitere Modifikation der Reaktion von JONESCU wird von DUBAQUÉ (*C.* 1925 I, 2734) angegeben. Colorimetrische Bestimmung in Nahrungsmitteln mit Hilfe der Reaktion von JONESCU: NICHOLLS, *Analyst* 53, 22, 27; *C.* 1928 I, 1795; mit Hilfe der bei der Nitrierung und Reduktion mit Hydroxylamin auftretenden roten Färbung (E I 59): GROSSFELD, *Z. Unters. Lebensm.* 53, 473, 475; *C.* 1927 II, 1770. Beim Eindampfen von ca. 0,1 mg Benzoessäure mit 3–4 Tropfen Salpetersäure (D: 1,49), kurzen Erwärmen mit 1 Tropfen 10%iger Zinn(II)-chlorid-Lösung, Abkühlen und Versetzen

mit 2 Tropfen 1%iger Natriumnitrit-Lösung und mit 3–4 Tropfen einer 1%igen Lösung von β -Naphthol in 10%igem Ammoniak entsteht ein orangeroter Niederschlag von β -Naphthol-azo-benzoesäuren, der sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, beim Eingießen in Wasser in Gelborange übergehender Farbe löst (GUERBET, *C. r.* 171, 41). Farbreaktion zur Unterscheidung zwischen Natriumbenzoat aus Benzoe und synthetischem Natriumbenzoat (aus Toluol): ANONYMUS, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* 67, 110; *C.* 1929 I, 1975. Trennung von Saccharin und Nachweis in Nahrungsmitteln neben Saccharin durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff und Ausführung der Reaktion von MOHLER (H 106; E I 59): SCHOWALTER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 88, 189; *C.* 1920 II, 91; vgl. ANONYMUS, *C.* 1924 II, 1139.

Nachweis neben anderen Säuren durch Überführung in den Phenacylester (S. 133): RATHER, REID, *Am. Soc.* 48, 633.

Trennung von Phthalsäure durch aufeinanderfolgende Extraktion mit Äther und Chloroform: SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 86; *C.* 1924 I, 2424. Trennung von anderen Säuren durch Fällung mit Metallsalzen: FERNANDES, GATTI, *G.* 58, 109, 113. Analysengang für den Nachweis von Benzoesäure in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* 1927, 292–294.

Gravimetrische Bestimmung in Nahrungsmitteln: v. FELLENBERG, *C.* 1925 I, 2738; GRETHE, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 49, 51; *C.* 1925 I, 2476; WALTINGER, *Ch. Z.* 50, 949; 51, 170; *C.* 1927 I, 959, 2250. Titrimetrische Bestimmung in Benzoaten: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* 115, 176; PRIDEAUX, *Soc.* 128, 1631; HENVILLE, *Analyst* 52, 150; *C.* 1927 I, 3211. Titrimetrische Bestimmung im Harn nach Extraktion mit Petroleum: WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 626; in Margarine nach Extraktion mit Natriumdicarbonat-Lösung und Extraktion mit Äther + Petroläther: KÖPKE, BODLÄNDER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 48, 346; *C.* 1922 IV, 769; in verschiedenen Nahrungsmitteln nach Destillation mit Petroleum oder nach Extraktion mit Äther: NOETZEL, *Z. Unters. Lebensm.* 53, 383; *C.* 1927 II, 1215; zur Bestimmung in Nahrungsmitteln vgl. a. DAELS, *C.* 1921 IV, 433; MONIER-WILLIAMS, *Analyst* 52, 572; *C.* 1928 I, 433.

Salze der Benzoesäure, Benzoate.

Reaktionen der Salze s. a. im Abschnitt Chemisches Verhalten, S. 79.

Ammoniumbenzoat $\text{NH}_4\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (H 107; E I 59). Bei 25° lösen sich in 100 g Wasser 22,9, in 100 g absol. Alkohol 1,65 g (GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* 1928, 3112). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (WEITZ, *Z. El. Ch.* 31, 546). Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: G.-W., WR. Dichten und Brechungsindices wäßr. Lösungen: LECCE DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 383. Elektrische Doppelbrechung von Suspensionen in Benzol oder Toluol: PROCORU, *C. r.* 172, 1173. Zur Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen vgl. ZEEHUISEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 1115; *C.* 1921 I, 929. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 23. — Hydroxylaminbenzoat $\text{HO}\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (H 107; E I 59). F: 113° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.

Lithiumbenzoate: $\text{LiC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Blättchen (LANDRIEU, *C. r.* 171, 1067). — $\text{LiC}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Ist in Gegenwart von Wasser oberhalb 34° beständig (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1845). — $\text{LiC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (H 107; E I 59). Zur Zusammensetzung vgl. S., E., *Soc.* 121, 1845. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ($\lambda = 365 \text{ m}\mu$) hell violett (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 87, 108). Röntgenlumineszenz-Spektrum: DE BEAUJEU, *J. Phys. Rad.* [6] 4 [1923], 262. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —1,69° (7,22) und 176° (49,1): S., E., *Soc.* 121, 1846, 1849. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 282.

Natriumbenzoate: $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Nadeln (LANDRIEU, *C. r.* 170, 1453). — $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (H 107; E I 59, 60). Ist entgegen den Angaben von SESTINI (*Bl.* [2] 18, 488) wasserfrei; Anzeichen für die Existenz eines Hydrats konnten nicht beobachtet werden (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1845). Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 227. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* 30, 101. Zeigt bei Ultraviolett-Bestrahlung ($\lambda = 365 \text{ m}\mu$) weißliche Fluoreszenz (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 87, 108). Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —2,02° (8,36) und 204,5° (60,4): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1846, 1849. Bei 25° lösen 100 g Wasser 56,3, 100 g absol. Alkohol 0,605 g (GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* 1928, 3112); bei Zimmertemperatur lösen 100 g 96%iger Alkohol 1,55 g (SCHRADER, FRIEDRICH, *Abh. Kenntnis Kohle* 6 [1923], 110); Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: G.-W., WR. Ultramikroskopische Beobachtung der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] 188, 91. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für Borsäure: KOLTHOFF, *R.* 45, 609; für Borsäure und arsenige Säure: DEAR, *Z. anorg. Ch.* 153, 329; für Nitrobenzol, verschiedene Alkohole, Äthylacetat, Anilin und Paraldehyd: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* 60, 1810; für Benzoesäure: LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 247; für Kaffein: EMERY, WRIGHT, *Am. Soc.* 48, 2328; OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 56, 900. Verteilung von Natriumbenzoat

zwischen Äther und Wasser: BAYO, *Ar.* 1929, 673; von Kaffein zwischen Chloroform und wäBr. Natriumbenzoat-Lösung bei 25°: E., *Wr.*, *Am. Soc.* 43, 2331. Dichte und Viscosität von Lösungen in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 82. Bewegung auf Wasseroberflächen: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* 162, 23. Hydrolytische Adsorption aus wäBr. Lösung an aktivierte Zuckerkohle: MILLER, *Am. Soc.* 46, 1155; vgl. a. BAYO, *Ar.* 1929, 673; an Kieselsäure-Gel: BARTELL, *Fu. J. phys. Chem.* 83, 682. Flockung von Eisen(III)-hydroxyd-Sol durch Natriumbenzoat: WEITZ, STAMM, *B.* 61, 1151. Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Wasser: LECCE DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385; in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* 26 [1920], 60. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 129; in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* 119, 453; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: GO., *Ph. Ch.* 99, 136; in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 82. Konduktometrische Titration mit Quecksilber(II)-perchlorat: KOLTHOFF, *Fr.* 61, 342; mit Bleinitrat: KO., *Fr.* 61, 376, 377. Potential einer Platin-Sauerstoff-Elektrode in einer 0,5 n-Lösung von Natriumbenzoat: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* 149, 17. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zwischen Luft und wäBr. Natriumbenzoat-Lösungen: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* 123, 332. Potentiometrische Titration mit 0,28 n-Schwefelsäure: KLINKE, *Helv.* 10, 634. Kataphorese von As_2S_3 -Sol in Natriumbenzoat-Lösung: MUKHERJEE, S. G. CHAUDHURY, S. P. CHAUDHURI, *J. indian chem. Soc.* 4, 496, 504; *C.* 1928 I, 662. Elektroosmose einer wäBr. Lösung von Natriumbenzoat + Natriumhydroxyd: CHOUVROUN, *J. Chim. phys.* 20, 425. Einw. von flüssigem Schwefeldioxyd auf Natriumbenzoat: EPHRAIM, AELLIG, *Helv.* 6, 45. Korrosion von Eisen durch wäBr. Natriumbenzoat-Lösung: FRIED, *Soc.* 119, 944. Natriumbenzoat verzögert die Korrosion von Metallen durch Spiritus und andere Treibstoffe (Benzol-Verband, D.R.P. 447526, 469921; *C.* 1929 II, 1115). Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: BRUNI, LEVI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 9, 163; *C.* 1927 II, 513.

Kaliumbenzoate: $KC_7H_5O_2 + C_7H_5O_2$ (H 107). Nadeln (LANDRIET, *C. r.* 171, 1067). — $KC_7H_5O_2$ (H 107; E I 60). Ist entgegen den Angaben von SESTINI (*B.* [2] 13, 488) wasserfrei; Anzeichen für die Existenz eines Hydrats konnten nicht beobachtet werden (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1845). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —0,86° (5,04) und 181° (66,1): S., E., *Soc.* 121, 1846, 1849. Koagulation von Arsen(III)-sulfid-Hydrosol durch Kaliumbenzoat: MUKHERJEE, CHAUDHURI, *Soc.* 125, 796. Dichte und Brechungsindices wäBr. Lösungen: LECCE DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 387. Viscosität und elektrische Leitfähigkeit wäBr. Lösungen bei 25°: PRIDEAUX, CROOKS, *Trans. Faraday Soc.* 20, 38; *C.* 1925 I, 2615. Ionenbeweglichkeit in Wasser: PRIDEAUX, CROOKS. Diffusionspotential in wäBr. Lösung bei 18—25°: PR., CR.; PR., *Trans. Faraday Soc.* 24, 13; *C.* 1928 I, 1150. Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: BRUNI, LEVI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 9, 163; *C.* 1927 II, 513. — $KC_7H_5O_2 + SO_2$. B. Aus Kaliumbenzoat und flüssigem Schwefeldioxyd (EPHRAIM, AELLIG, *Helv.* 6, 45). Gibt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Schwefeldioxyd ab; bei 60° wird $\frac{1}{2}$ Mol Schwefeldioxyd rasch abgegeben.

Rubidiumbenzoat $RbC_7H_5O_2$ (E I 60). Prismen. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —1,56° (9,41) und 147° (70,3): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 121, 1846, 1849. Nimmt in flüssigem Schwefeldioxyd etwas mehr als 1 SO_2 auf und hält bei Zimmertemperatur 1 SO_2 zurück (EPHRAIM, AELLIG, *Helv.* 6, 49). — Caesiumbenzoat $CsC_7H_5O_2$. Prismen. Löslichkeit in Wasser (g in 100 g Lösung) zwischen —1,22° (9,92) und 124° (81,5): ST., EW., *Soc.* 121, 1846, 1849. Löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber bis grünlichblauer Farbe; über Bildung einer Verbindung mit Schwefeldioxyd vgl. EPH., AE., *Helv.* 6, 50.

Kupfer(II)-benzoate: $Cu(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_5O_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Grün. Wird bei 130° wasserfrei; gibt schon bei 100° etwas Benzoesäure ab und färbt sich dabei hellblau (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 374). — $Cu(C_7H_5O_2)_2$ (E I 60). Grünblau (E., PR., *Helv.* 8, 374), hell blaugrün (MOHLER, *Helv.* 8, 750). Zersetzt sich bei ca. 200° ohne zu schmelzen (M.). Unlöslich in Wasser, Benzol und Benzin, sehr schwer löslich in Alkohol, Isoamylformiat und Dimethylanilin, schwer in Toluol und Aceton mit grüner Farbe, löslich in Benzaldehyd mit grüner, in Chinolin mit dunkelolivgrüner, in Pyridin, Piperidin und besonders in verd. Ammoniak mit blauer Farbe (M., *Helv.* 8, 741). — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 4 H_2O$. Hellblaue Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei, gibt bei höherem Erhitzen Benzoesäure ab (E., PR., *Helv.* 8, 374). 1 Liter wäBr. Lösung enthält bei 20° 0,999 g wasserfreies Salz. — Adsorption von Kupfer(II)-benzoat aus wäBr. Lösungen an Aluminiumoxyd: SCHLOW, *Ph. Ch.* 100, 429. — Verbindung mit Benzaldehyd $Cu(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_5O + H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl. BRIGGS, SAENGER, WARDLAW, *Soc.* 1931, 2553. B. Bei mehrstündigem Erwärmen von reinem Kupfer mit einer Lösung von Benzaldehyd in Toluol auf 50° unter Luftzutritt (BR., S., W.). Entsteht auch bei mehrstündigem Erwärmen von Kupfer(II)-benzoat mit Benzaldehyd in Toluol auf 50° (BR., S., W.). Bläulichgrüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Toluol, sehr leicht in wäBr. Ammoniak. Wird durch Äther oder Alkohol in Kupfer(II)-benzoat und Benzaldehyd zerlegt. Schmilzt beim Erhitzen unter Ausstoßung weißer, nach Benzaldehyd riechender Dämpfe zu einer braunen Flüssigkeit,

die bei 70–80° Benzol, bei 245° Benzoesäure, bei 300° Phenol abgibt und einen Rückstand von metallischem Kupfer hinterläßt. Gibt beim Behandeln mit Salzsäure oder bei der Destillation mit Wasserdampf Benzoesäure. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht ein Natriumbenzoat und Kupfer enthaltender schwarzer Rückstand. — Verbindungen von der Zusammensetzung des Benzaldehydkupfers (BERNOULLI, SCHAAF, *Helv.* 5, 726; SCH., *Helv.* 6, 535) konnten nicht erhalten werden (BR., S., W.). — Verbindungen von Kupfer(II)-benzoat mit Pyridin: $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. B. Man löst das bei der Darstellung der Verbindung mit Benzaldehyd (S. 84) erhaltene Rohprodukt in heißem Pyridin und filtriert in überschüssiges Toluol, wäscht mit Toluol und erhitzt unter Zusatz von etwas Toluol auf 150° (BRIGGS, SAENDER, WARDLAW, *Soc.* 1931, 2555). Durch Erhitzen von Kupfer mit Benzaldehyd und Pyridin in Stickstoff-Atmosphäre und Eindampfen der erhaltenen Lösung bei 130° (BR., S., W.). Smaragdgrüne Krystalle. — $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. B. Beim Auflösen von Kupfer(II)-benzoat oder der Verbindung mit Benzaldehyd in warmem Pyridin (BR., S., W., *Soc.* 1931, 2554). Gibt beim Erhitzen erst das vorangehende Salz, dann Kupfer(II)-benzoat, zuletzt metallisches Kupfer. — Über eine Verbindung von Kupfer(II)-benzoat mit Pyridin (Benzaldehydkupferpyridin) vgl. ferner SCHAAF, *Helv.* 6, 537; vgl. a. MOHLER, *Helv.* 8, 750.

Silberbenzoat $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (H 107). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 2,17 g (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 375); bei 25° lösen sich in 1 Liter Wasser 0,0114, in 1 Liter Alkohol 0,0035 Mol (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* 39, 122; C. 1927 II, 1231; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 1886). Adsorption aus wäbr. Lösungen an Silberjodid: BEEKLEY, TAYLOR, *J. phys. Chem.* 29, 947. Schwärzt sich langsam am Licht (E., PF.). Über Bildung eines unbeständigen Silbersols bei der Einw. von Wasserstoff auf Silberbenzoat in siedendem Benzol vgl. GILES, SALMON, *Soc.* 123, 1605. Einw. von Jod s. S. 80.

Magnesiumbenzoat $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (H 107). Gibt bei 120° 3,5 H_2O ab und zersetzt sich von 130° an (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 373). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 320° (Maquennscher Block) (IWANOW, *Bl.* [4] 43, 447). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 63,6 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Magnesiumbromid-benzoat $\text{BrMgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ oder $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{MgBr}_2$. B. Aus Phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther bei –20° (IWANOW, *Bl.* [4] 45, 443, 445). Sehr hygroskopisches Pulver. — Magnesiumjodid-benzoat $\text{IMgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ oder $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{MgI}_2$. B. Aus Phenylmagnesiumjodid und Kohlendioxyd in Äther (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* 44, 2625 Anm. f.). Gibt mit Diäthylsulfat Benzoesäure-äthylester.

Calciumbenzoate: $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (DE JONG, *B.* 56, 822). — $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 28,3 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 372). — $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (H 107; E I 60). Elektrische Doppelbrechung einer Suspension in Toluol: PROCOPIU, *C. r.* 172, 1173; *Ann. Physique* [10] 1, 248. — Strontiumbenzoate: $\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Nadeln (DE JONG, *B.* 56, 822). — $\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (H 108). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 49,5 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 372). — Bariumbenzoate: $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Nadeln (DE JONG, *B.* 56, 822). — $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (H 108). Gibt bei 120° das Kristallwasser ab und nimmt es an feuchter Luft rasch wieder auf (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 372). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 49,6 g wasserfreies Salz (E., PF.). Hydrolytische Adsorption aus wäbr. Lösungen an aktivierte Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* 45, 1111; MILLER, *Am. Soc.* 46, 1155. Hydrierung s. S. 80.

Zinkbenzoat $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (vgl. H 108). Zur Zusammensetzung vgl. EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 374. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 20,5 g wasserfreies Salz (E., PF.). Hydrierung s. S. 80. Verwendung in der Kautschukindustrie: GOODRICH Co., A. P. 1592853; C. 1926 II, 2752. — Cadmiumbenzoat $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (H 108). Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 33,4 g wasserfreies Salz (E., PF., *Helv.* 8, 374). — Quecksilber(II)-benzoat $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$ (H 108; E I 60). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ($\lambda = 365 \mu$) violett (BAYLE, FABRE, *C. r.* 178, 634; *Bl.* [4] 37, 108). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 2,09 g wasserfreies Salz (E., PF., *Helv.* 8, 369). — „Äthylmercaptoquecksilberbenzoat“ $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{HgC}_7\text{H}_5\text{O}_2$. B. Beim Fällen einer wäbr. Lösung von Quecksilberäthylmercaptid und Quecksilberacetat mit Natriumbenzoat (SACHS, *Z. anorg. Ch.* 135, 280). Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 130–140°, wird gegen 160° wieder fest und zersetzt sich bei ca. 170°. Unlöslich in Natronlauge. Wird bei der Einw. von Schwefelammonium sofort schwarz, nach einiger Zeit rot. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Anhydro-2-hydroxymercuri-benzoesäure, Quecksilbersulfid und geringen Mengen Benzoesäure, Äthylbenzoat, Diäthylsulfid, Diäthyl-disulfid und Quecksilber.

Basisches Aluminiumbenzoat $\text{HO}\cdot\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$ (?). B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Dibenzoylperoxyd in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 480). Fast farblos. Löst sich in siedender verdünnter Salpetersäure fast vollständig unter Bildung von Benzoesäure. — Thallium(I)-benzoat. Blättchen

(aus Wasser oder Alkohol). F: 340—345° (korr.) (WALTER, B. 59, 970). — Zirkon(IV)-benzoat $Zr(C_7H_5O_2)_4$. Nadeln. Unlöslich in Benzol (JANTZSCH, J. pr. [2] 115, 14).

Bleibenzoate: $Pb(C_7H_5O_2)_2$ (E I 61). 1 Liter der gesättigten wäßrigen Lösung enthält bei 18° 1,65 g (AUERBACH, WEBER, Z. anorg. Ch. 147, 75), bei 20° 1,79 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, Helv. 8, 374). Löslichkeit in 0,01 n-Salzsäure, in Natrium- und Ammoniumacetat-Lösung und in 50%igem Alkohol bei 18°: Av., W. — $Pb(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ (H 109). Vgl. dazu EPHRAIM, PFISTER. — Bleibenzoat verfärbt sich bei der Einw. von tropischem Sonnenlicht (SANYAL, DHAR, Z. anorg. Ch. 128, 215).

Wismutbenzoate: $Bi(C_7H_5O_2)_3$ (H 108; E I 61). Röntgen-Lumineszenzspektrum: DE BEAUJEU, J. Phys. Rad. [6] 4 [1923], 262. Hydrolyse durch Wasser unter verschiedenen Bedingungen: PERLING, Ber. dtsch. pharm. Ges. 31, 433; C. 1922 I, 548. — Über basische Wismutbenzoate (GODFRIN, C. 1910 II, 1907) vgl. noch PERLING; PICON, J. Pharm. Chim. [8] 3, 148; C. 1926 II, 2614. Physiologisches Verhalten eines basischen Wismutbenzoats: GORDONOFF, Arch. Dermatol. 150, 282; C. 1926 II, 611.

$MoHOC_7H_5O_2$. Braungelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wird durch Wasser allmählich hydrolysiert (WARDLAW, WORMELL, Soc. 1927, 1090). — Uranylbenzoate: $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_5O_2 = H[UO_2(C_7H_5O_2)_3]$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther; wird durch Wasser und Äther zersetzt (COURTOIS, Bl. [4] 33, 1763, 1770). — $NH_4[UO_2(C_7H_5O_2)_3]$. Gelbe Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol (WEINLAND, HAGER, Z. anorg. Ch. 160, 201). — $UO_2(C_7H_5O_2)_2$. Gelbe Krystalle (C., Bl. [4] 33, 1762, 1767). Röntgen-Lumineszenzspektrum: DE BEAUJEU, J. Phys. Rad. [6] 4 [1923], 259. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 18° 3,2 g; sehr leicht löslich in Methanol, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln (C.). Zersetzt sich bei 150° langsam (C., Bl. [4] 33, 1768). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad entsteht das Salz $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + UO_3 + H_2O$ (s. u.); nicht näher beschriebene basische Salze entstehen auch bei längerem Aufbewahren der wäßr. Lösung (C., Bl. [4] 33, 1768, 1780). Die alkoh. Lösung scheidet im Sonnenlicht ein Hydrat von U_3O_8 aus (C., Bl. [4] 33, 1768, 1780). Die wäßr. Lösung gibt beim Behandeln mit Äther das Salz $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + 2(C_2H_5)_2O$ (s. u.) (C., Bl. [4] 33, 1768). — $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Gelb, mikrokristallinisch. Ist bis 300° ziemlich beständig (MÜLLER, Z. anorg. Ch. 109, 240, 259). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Verwittert rasch an der Luft (COURTOIS, Bl. [4] 33, 1769). Löslich in absol. Äther unter Umwandlung in $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + 2(C_2H_5)_2O$. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + C_2H_5 \cdot OH$. Gelbliche Krystalle. Wird bei 100° ziemlich rasch alkoholfrei; gibt den Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure sehr langsam und nur zum Teil ab (C., Bl. [4] 33, 1765). 100 cm³ alkoh. Lösung enthalten bei 18° 10,2 g; löst sich in siedendem Chloroform zu etwa 2%; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + 2(C_2H_5)_2O$. Gelbe Krystalle (C., Bl. [4] 33, 1766, 1780). Wird bei 100° rasch, im Vakuum über Schwefelsäure langsam ätherfrei. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2 + UO_3 + H_2O$. Gelb, kristallinisch (C., Bl. [4] 33, 1768).

Manganbenzoate: $Mn(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$ (E I 61). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 48,2 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, Helv. 8, 373). — $Mn^{III}(C_7H_5O_2)_2(OH)_2 + C_2H_5 \cdot OH$. Dunkel weinrote Prismen. Verwittert rasch zu einem hellroten Pulver (WEINLAND, FISCHER, Z. anorg. Ch. 120, 168, 178). Löslich in absol. Alkohol. — Verbindungen basischer Mangan(III)-benzoate mit Pyridin s. bei Pyridin, Syst. Nr. 3051.

Eisenbenzoate (H 108; E I 61). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59 (Eisen), Teil B [Berlin 1932], S. 542. — Bei der Oxydation von Eisen(II)-benzoat wird ein geringer Teil der Benzoesäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt (ZETZSCHE, A. 435, 239). Hydrierung von Eisen(II)-benzoat s. S. 80. — Magnetische Suszeptibilität komplexer Eisen(III)-benzoate: WELO, Phil. Mag. [7] 6, 487; C. 1928 II, 2626.

Kobalt(II)-benzoate $Co(C_7H_5O_2)_2 + aq$ (H 108; E I 61). Bei der Umsetzung von Natriumbenzoat mit Kobalt(II)-chlorid erhält man in der Kälte das Tetrahydrat (farbloze bis graue Krystalle, löslich in Wasser mit rosa Farbe), bei Siedetemperatur das Dihydrat (graue, schwach rosa getönte Krystalle); das durch Trocknen der Hydrate bei 120° erhaltene wasserfreie Salz ist blaviolett (EPHRAIM, PFISTER, Helv. 8, 373). 1 Liter wasserfreier Lösung enthält bei 20° 10,1 g wasserfreies Salz. — Nickel(II)-benzoat $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$ (vgl. H 108; E I 61). Wird bei 105° wasserfrei (E., Pr.). Krystalle. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 12,9 g wasserfreies Salz. Hydrierung s. S. 80.

Benzoat des Dimethyltellurdihydroxyds s. E II 1, 280. — Verbindung mit 4-Nitro-benzoesäure s. bei dieser, Syst. Nr. 938. — Benzoat des Harnstoffs $CH_3ON_2 + C_7H_5O_2$ (H 108). Die Existenz dieser Verbindung ist fraglich (OSAKA, ANDO, Mem. Coll. Sci. Kyoto 5, 171; C. 1926 I, 633). — Verbindung mit Propylamin und Wismutbromid $C_7H_5O_2 + C_3H_7N + BiBr_3$. Gelbliche Nadeln (VOURNAZOS, C. r. 176, 1557, 1558). Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser oder Alkohol. — Triäthylblei-benzoat $(C_2H_5)_3Pb \cdot C_7H_5O_2$. F: 127° (BROWNE, REID, Am. Soc. 49, 837). [OSTERTAG]

Funktionelle Derivate der Benzoesäure.***Benzoessäureester acyclischer und isocyclischer Monoxy-Verbindungen.***

Benzoessäuremethylester, Methylbenzoat $C_6H_5O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 109; E I 61). V. In den Blütenextrakten von *Polianthes tuberosa* L. (ELZE, *Riechstoffind.* 3, 154; C. 1928 II, 2198) und von *Narcissus Jonquilla* L. (v. SODEN, *J. pr.* [2] 110, 277). — B. Bei allmählichem Erhitzen von Benzoesäure mit Dimethylsulfat oder mit Kaliummethylsulfat auf 200° (SIMON, C. r. 176, 585, 586). Beim Leiten von Methylchlorid über feinkristallinisches Natriumbenzoat bei 300—305° (WHISTON, *Soc.* 117, 189). Beim Schütteln von Benzoessäureäthylester mit Kaliummethylat-Lösung (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzonitril in siedendem absolutem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 170).

Physikalische Eigenschaften. Kp_{760} : 199,45° (LECAT, R. 47, 16). D_4^{20} : 1,0785 (POUND, *J. phys. Chem.* 30, 794). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2119. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1,0 und 2,3 μ : SMITH, BOORD, *Am. Soc.* 48, 1515. Lichtstreuung in dampfförmigem Methylbenzoat: RAO, *Indian J. Phys.* 2, 84; C. 1928 I, 1838; in flüssigem Methylbenzoat: BANERJEE, *Indian J. Phys.* 2, 57; C. 1928 I, 1838. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Methylbenzoat: SOGANI, *Indian J. Phys.* 2, 105; C. 1928 I, 470; KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 2, 363; C. 1928 I, 2694. Dielektr.-Konst. bei 20°: 6,63, bei 30°: 6,75, bei 40°: 6,52, bei 50°: 6,03 (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 154). Dipolmoment: 1,8 D (verd. Lösung; Benzol) (EST., *Ph. Ch.* [B] 1, 158, 424).

Zustandsdiagramm des Systems Methylbenzoat-Methanol-Wasser bei 15°, 25° und 35°: GILBERT, LAUER, *J. phys. Chem.* 31, 1051. Methylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. Dichte von Gemischen mit Benzol zwischen 20° und 50°: ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 154. Grenzflächenspannung gegen Wasser, verd. Salzsäure und verd. Natronlauge bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 30, 794. Adsorption an Tierkohle: DRIVER, FIRTH, *Soc.* 121, 2410. Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol bei 12°: KERR, *Soc.* 1926, 2798; zwischen 20° und 50°: EST. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen wäbr. Methylbenzoat-Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVASKAYA, *Ph. Ch.* 123, 332.

Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 349 T; C. 1927 I, 10.

Methylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Methyl- benzoat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Methyl- benzoat
Wasser ¹⁾	99,08	20,8	m-Kresol ⁴⁾	204,6	37
n-Octylalkohol ¹⁾	194,35	36	Glykol ⁴⁾	182,2	63,5
Linalool ²⁾	197,8	42	Acetamid ²⁾	193,8	85
4-Chlor-phenol ⁵⁾	220,75	21	Propionamid ⁴⁾	197,0	87
o-Kresol ⁴⁾	200,3	79	Malonester ³⁾	198,2	46

¹⁾ LECAT, R. 45, 622. — ²⁾ L., R. 47, 16. — ³⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 45 I [1926], 172, 175. — ⁴⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 I [1927], 25, 69, 151. — ⁵⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 19. — ⁶⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 113, 114.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Methylbenzoat gibt beim Erhitzen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und folgenden Behandeln mit Wasser wenig Benzoin (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2768). Bei der Nitrierung von Methylbenzoat mit Salpetersäure (D_{14}^{20} : 1,517) entstehen bei 0° und 25° 72,6 bzw. 69,7% 3-Nitro-benzoessäuremethylester und 27,4 bzw. 30,3% 2- und 4-Nitro-benzoessäuremethylester (ZAKI, *Soc.* 1928, 983). Geschwindigkeit der Verseifung von Methylbenzoat in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart oder Abwesenheit von 0,1 n-Salzsäure bei 80,2°: BERGER, R. 43, 171, 173; in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure bzw. Natriumacetat + Essigsäure bei 80°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* 177, 229. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-methylalkoholische Schwefelsäure: BRANCH, MCKITTRICK, *Am. Soc.* 45, 324; durch wäbrig-methylalkoholische Kalilauge bei 30°: JONES, MCCOMBE, SCARBOROUGH, *Soc.* 123, 2696; durch wäbrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *Ar.* 1929, 546. Gibt bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in siedendem Eisessig hauptsächlich 2-Acetoxymercuri-benzoessäuremethylester, der bei nachfolgender Umsetzung mit Natriumchlorid in 2-Chlormercuri-benzoessäuremethylester (Syst. Nr. 2354) übergeht, und geringere Mengen (nicht rein erhaltenen) 2,4(?)-Bis-acetoxymercuri-benzoessäuremethylester (SCHÖLLER, SCHRAUTH, HUETER, B. 53, 636). Umesterung bei der Einw. von Äthylalkohol und anderen primären Alkoholen in Gegenwart der entsprechenden

Kaliumalkylate: REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 948; bei der Umsetzung mit Benzylbenzoat in Gegenwart von Natriummethylat, mit Glykol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Chloroform und mit Glycerin oder Isopropylidenglycerin in Gegenwart von Natriummethylat: E. FISCHER, *B.* 53, 1638, 1640, 1641. Methylbenzoat gibt mit Äthylamin oder Isoamylamin beim Überleiten über Aluminiumoxyd bei 470—500° Benzonitril, Methanol und Äthylen bzw. 2-Methyl-pentene (MAILHE, *C. r.* 170, 814; *A. ch.* [9] 18, 224, 226).

Über Hydrolyse durch Extrakte aus normalen und pathologischen Geweben unter verschiedenen Bedingungen vgl. NOYES, SUGIURA, FALK, *J. biol. Chem.* 55, 660; 59, 189, 214, 227; 62, 698; *Am. Soc.* 46, 1886; N., F., *J. biol. Chem.* 62, 688. Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 319. Einfluß auf das Wachstum von Lupinen-Keimlingen: MACHT, LIVINGSTON, *J. gen. Physiol.* 4, 580; *C.* 1922 III, 1091. Entwicklungshemmende Wirkung auf *Penicillium glaucum*: SABA-LITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; *C.* 1926 II, 1959.

Verbindung mit Aluminiumchlorid. Krystalle (COOK, CHAMBERS, *Am. Soc.* 43, 339). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_6H_5O_2 + SnCl_4$. Blättchen. F: 62° (HIEBER, *A.* 489, 118). Ziemlich leicht löslich in Äthylenbromid. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

Benzoessäureäthylester, Äthylbenzoat $C_6H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 110; E I 62). *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd mit überschüssigem Natriumcyanid in Alkohol (LACHMAN, *Am. Soc.* 46, 721). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Benzaldehyd in absol. Alkohol (VERLEY, *Bl.* [4] 41, 789). Bei der Einw. von Äthylalkohol auf Benzil in Gegenwart von Natriumnitromethan oder Natriumnitroäthan (KASIWAGI, *C. r.* 184, 36; *Bl. chem. Soc. Japan* 2 [1927], 204) und in Gegenwart von Kaliumcyanid bei gewöhnlicher Temperatur oder von Blausäure bei 125° (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1526). Aus Benzoin und Äthylalkohol beim Erhitzen in Gegenwart von Blausäure auf 130—150° (L., *Am. Soc.* 45, 1534) und beim Kochen mit überschüssigem Natriumcyanid (L., *Am. Soc.* 46, 721). Durch Erwärmen von Benzoessäure mit Alkohol, wasserfreiem Aluminiumsulfat und wenig Schwefelsäure auf 100° (KOTAKE, FUJITA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* 1, 65; *C.* 1928 II, 1545). Durch Kochen von Benzoessäure mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in Sodalösung (FINZI, *Ann. Chim. applic.* 15, 49; *C.* 1925 I, 2491). Bei der Einw. von Diäthylsulfat auf Magnesiumjodidbenzoat in Äther (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* 44, 2623). Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Alkohol in Gegenwart von wenig Kaliumäthylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 948). Entsteht aus Dibenzoylperoxyd beim Kochen mit absol. Alkohol, neben anderen Produkten (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 768) und bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Benzol + Äther bei 0° bis —5° (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2818). Bildet sich aus Benzoylchlorid und Äther (H 110) auch in Gegenwart von Zink (neben anderen Produkten) sowie von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 123, 124). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 171). Beim Behandeln von Benzoylcyanid mit alkoh. Kalilauge (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1526).

Physikalische Eigenschaften. E: —34,6° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 392; *C.* 1923 III, 1137). Kp_{760} : 212,9 ± 0,1° (KENDALL, BRAKELEY, *Am. Soc.* 43, 1827); Kp_{760} : 212,08°; Kp_{14} : 94,05° (BRAUER bei v. RECHENBERG, *J. pr.* [2] 101, 118); Kp_{10} : 85° (OLSSON, *Ph. Ch.* 125, 247). D_4^{20} : 1,0498 (O.); D_4^{25} : 1,0458 (K., Br.). Viskosität bei 10°: 0,0288, bei 15°: 0,0255, bei 20°: 0,0224 (DUMMER, *Z. anorg. Ch.* 109 [1919], 49); bei 25°: 0,01982 g/cmsec (K., Br.). n_D^{20} : 1,5068 (O.).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Methanol und Hexan: SCHEIBE, *B.* 59, 2623; vgl. a. BRODE, *J. phys. Chem.* 30, 61. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 0,7 und 2,5 μ : ELLIS, *Am. Soc.* 51, 1386. Tesla-Lumineszenzspektrum: McVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* 123, 2153. Elliptische Polarisation von linear polarisiertem Licht bei der Reflexion an der Oberfläche von Äthylbenzoat: BOUHET, *C. r.* 185, 201. Lichtstreuung in flüssigem Äthylbenzoat: MARTIN, *J. phys. Chem.* 24, 487, 489; BANERJEE, *Indian J. Phys.* 2, 57; *C.* 1928 I, 1838. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Äthylbenzoat: SOGANI, *Indian J. Phys.* 2, 105; *C.* 1928 I, 470; KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 2, 363; *C.* 1928 I, 2694. Zerstäubung von Äthylbenzoat-Tropfen unter der Einw. elektrischer Felder: RUFF, NIESE, THOMAS, *Ann. Phys.* [4] 82, 632. Dipolmoment: 1,8 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 424). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KENDALL, GROSS, *Am. Soc.* 43, 1428; K., BRAKELEY, *Am. Soc.* 43, 1827.

Lösungsvermögen für 2-, 3- und 4-Nitro-benzylchlorid bei 30°: McCOMBIE, SCARBOROUGH, SMITH, *Soc.* 1927, 809. Äthylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in der Tabelle auf S. 89. Dichte von Gemischen mit Essigsäure und Trichloressigsäure: KENDALL, BRAKELEY, *Am. Soc.* 43, 1828; mit Äthylacetat und Benzylbenzoat: KE., WRIGHT, *Am. Soc.* 42, 1780; mit Chinolin: KROLFFEFFER, *A.* 480, 218. Viskosität von Gemischen mit Essigsäure und Trichloressigsäure: KE., Br.; mit Äthylacetat und Benzylbenzoat: KE., Wb.; MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* 20,

Äthylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp ₇₆₀ °	Gew.-% Äthyl- benzoat	Komponente	Kp ₇₆₀ °	Gew.-% Äthyl- benzoat
Wasser ²⁾	99,40	16	m-Kresol ⁴⁾	212,75	91
Nitrobenzol ³⁾	210,6	19	Glykol ¹⁾	186,1	53,5
α-Terpineol ³⁾	212,55	98	Acetamid ¹⁾	200,85	76
4-Chlor-phenol ¹⁾	224,9	40	Propionamid ¹⁾	200,5	75

¹⁾ LECAT, *R.* 47, 15, 16, 18. — ²⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 [1927], 69; vgl. FAULLEBIN, *Bl.* [4] 29, 273. — ³⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 15, 16. — ⁴⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 113.

352, 353; *C.* 1925 I, 2526. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, *Ж.* 55, 417; *C.* 1925 II, 642.

Brechungsindices von Gemischen mit Methanol, Aceton, Äthylacetat, Nitrobenzol und Benzotrichlorid: DUMMER, *Z. anorg. Ch.* 109 [1919], 49; mit Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* 480, 218. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Äthylbenzoat zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol: KERR, *Soc.* 1926, 2798; ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 424. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Essigsäure und Trichloressigsäure bei 25° bzw. 60°: KENDALL, GROSS, *Am. Soc.* 43, 1428. Magnetische Doppelbrechung von Gemischen mit Nitrobenzol: SZIVESSY, RICHARTZ, *Ann. Phys.* [4] 86, 411, 414.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Einfluß verschiedener Aluminiumoxyd-Katalysatoren auf die Zersetzung von Äthylbenzoat bei 490°: ADKINS, NISSEN, *Am. Soc.* 46, 141. Bei der Einw. von elektrischen Funken auf Äthylbenzoat-Dampf entstehen Acetylen, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und geringere Mengen Methan (POMA, BASSI, *G.* 51 II, 77). Entzündungstemperatur von Äthylbenzoat in Luft: MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* 20, 814; *C.* 1928 II, 1986. Äthylbenzoat gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol und nachfolgenden Verseifung Hexahydrobenzoesäure und wenig Δ²(oder Δ³)-Tetrahydrobenzylalkohol (DE POMMEREAU, *C. r.* 174, 686; *Bl.* [4] 81, 692). Bei der Nitrirung von Äthylbenzoat mit Salpetersäure (D¹⁴: 1,517) entstehen bei 0° und 25° 69,9 bzw. 66,3% 3-Nitro-benzoesäureäthylester und 30,1 bzw. 33,7% 2- und 4-Nitro-benzoesäureäthylester (ZAKI, *Soc.* 1928, 983); Mengenverhältnis von 3- und 2-Nitro-benzoesäureäthylester bei der Nitrirung bei —40°, 0° und 30°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* 45, 531. Geschwindigkeit der Verseifung in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure, Essigsäure oder Natriumacetat + Essigsäure bei 80°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* 177, 232. Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18°: TRONOW, *Mitarb.*, *Ж.* 59, 553. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-alkoholische Natronlauge bei 20°: OLSSON, *Ph. Ch.* 125, 248; bei 30°: KINDLER, *A.* 450, 15; *Ar.* 1929, 543; durch wäbrig-alkoholische Kalilauge bei 30°: CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 119, 977; durch wäbrig-alkoholische Lösungen von Lithiumhydroxyd und Tetraäthylammoniumhydroxyd: CASH., MCC., SC., *Soc.* 123, 204, 205. Über Einw. von metallischem Kalium auf Äthylbenzoat in Äther vgl. SCHEIBLER, VOSS, *B.* 53, 403. Beim Kochen mit Magnesium-amid-jodid Mg(NH₂)I in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man Dibenzamid und wenig Benzamid (ODDO, CALDERARO, *G.* 53, 72). Wärmetönung bei der Einw. von Äthylbenzoat auf ätherfreies Magnesium-jodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] 35, 748. Äthylbenzoat gibt mit p-Tolylmercapto-magnesiumjodid (E II 6, 393) in Äther Monothiobenzoesäure-S-p-tolyester (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* 47, 859). Äthylbenzoat kondensiert sich mit Äthylacetat in Gegenwart von Natrium oder alkoholfreiem Natriumäthylat zu Benzoylessigsäure-äthylester (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 20 [1887], 653, 654; vgl. H 10, 674); über Einw. von Äthylbenzoat auf das Reaktionsprodukt aus Äthylacetat und Kalium vgl. SCHEIBLER, ZIEGNER, *B.* 55, 798. Gibt bei der Einw. von Propiolsäureäthylester in Gegenwart von Natrium in Äther neben öligen Produkten und Schmierem ein neutrales Kondensationsprodukt, das bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sehr geringe Mengen Phenylpropiolsäureäthylester, bei der Hydrolyse mit kalter methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Reduktion nach CLEMMENSEN γ-Phenyl-buttersäure liefert (INGOLD, *Soc.* 127, 1205). Beim Leiten von Äthylbenzoat und 4-Amino-heptan über Aluminiumoxyd bei 480° entsteht Benzonitril (MAILHE, *C. r.* 170, 815).

Über Hydrolyse durch Extrakte aus normalen und pathologischen Geweben unter verschiedenen Bedingungen vgl. NOYES, SUGIURA, FALK, *J. biol. Chem.* 55, 660; 59, 189, 214, 227; 62, 698; *Am. Soc.* 46, 1886; N., F., *J. biol. Chem.* 62, 688. Physiologisches Verhalten:

H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 319.

Verbindung mit Zinkchlorid $6C_6H_{10}O_4 + ZnCl_2$. B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Äther bei Gegenwart von Zink, neben anderen Produkten (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 122). Nadeln. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_6H_{10}O_4 + SnCl_4$ (E I 63). F: 40° (HIEBER, A. 439, 118). Leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

Benzoessäure-[β -chlor-äthylester], [β -Chlor-äthyl]-benzoat $C_6H_5O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 112). B. Aus Benzoylchlorid und Äthylenchlorhydrin auf dem Wasserbad (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 2751; JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1535). — Kp_{752} : 256—257° (J., M.); Kp_2 : 118° bis 120° (K.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50° und 60°: KIRNER.

Benzoessäurepropylester, Propylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 112; E I 63). B. Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Propylalkohol in Gegenwart von Kaliumpropylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 48, 949). Beim Erwärmen von Benzamidsulfat mit Propylalkohol auf 90—95° (ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co., D.R.P. 463721; *Frdl.* 16, 201). — Kp_{760} : 230,85° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 18). Propylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoe-

Propylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Propyl- benzoat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Propyl- benzoat
Wasser ¹⁾	99,7	9,1	Glykol ¹⁾	190,35	45
Decylalkohol ²⁾	230,7	75	Glycerin ⁴⁾	228,8	92
4-Chlor-phenol ³⁾	234,2	78	Carvon ²⁾	231,5(?)	50
Thymol ³⁾	235,5	45	Acetamid ³⁾	209,0	62

¹⁾ LECAT, R. 47, 15. — ²⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 45 [1926], 175, 292. — ³⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 I [1927], 69, 151, 155. — ⁴⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 18.

säurepropylester und an 2- und 4-Nitro-benzoessäurepropylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0° und 25°: ZAKI, *Soc.* 1928, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* 1929, 546.

Benzoessäure - [γ -chlor-propylester], [γ -Chlor-propyl]-benzoat $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Aus γ -Chlor-propylalkohol und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 2751). — Kp_2 : 133—134°. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 25° und 35°: KIRNER.

Benzoessäure - [γ -brom-propylester], [γ -Brom-propyl]-benzoat $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (H 112; E I 63). Gibt mit Ammoniak in Benzol bei 100° geringe Mengen nicht näher beschriebenen Benzoessäure-[γ -amino-propylester] und andere Produkte (v. BRAUN, BRAUNSDORF, B. 54, 689). Reagiert unter gleichen Bedingungen mit Methylamin unter Bildung von Methyl-bis-[γ -benzoyloxy-propyl]-amin und wenig [γ -Methylamino-propyl]-benzoat. Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad und folgenden Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man N-[γ -Oxy-propyl]-anilin und sehr geringe Mengen N.N-Bis-[γ -oxy-propyl]-anilin (Syst. Nr. 1602).

[β , γ -Dibrom-propyl]-benzoat, Glycerin- α , β -dibromhydrin- α' -benzoat $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. B. Beim Erhitzen von 2,3-Dibrom-propanol-(1) mit Benzoylchlorid auf 140° (PHILIPPI, SEKA, A. 438, 91). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{90} : 176° (PH., S.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft braun (PH., S.). Liefert beim Erhitzen mit Phthalimid-Kalium auf 170° 1(oder 2)-Benzoyloxy-2,3(oder 1,3)-diphthalimido-propan (Syst. Nr. 3210) (FAIRBOURNE, COWDREY, *Soc.* 1929, 134).

Benzoessäureisopropylester, Isopropylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 112; E I 63). Zerfällt beim Leiten über Thoriumoxyd bei 400° in Benzoessäure und Propylen (MAILHE, *Caotich. Guttap.* 22, 12938; C. 1926 I, 1961). Ausbeuten an 3-Nitro-benzoessäureisopropylester und an 2- und 4-Nitro-benzoessäureisopropylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0°: ZAKI, *Soc.* 1928, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* 1929, 546.

Benzoessäurebutylester, Butylbenzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (H 112). B. Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Butylalkohol in Gegenwart von Kaliumbutylat

(REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). — E: $-22,4^{\circ}$ (TIMMERMAN, *Bl. Soc. chim. Belg.* 30, 69; *C.* 1921 III, 288). K_{p760} : $250,3^{\circ}$ (Tr.). Bildet azeotrope Gemische mit Wasser (K_{p760} : $99,88^{\circ}$; 6 Gew.-% Butylbenzoat), Glykol (K_{p760} : $193,2^{\circ}$; 32 Gew.-% Butylbenzoat), Glycerin (K_{p760} : 243° ; 83 Gew.-% Butylbenzoat) und Acetamid (K_{p760} : 214° ; 51 Gew.-% Butylbenzoat) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 I [1927], 151; 48 [1928], 18, 121). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäurebutylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäurebutylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0° und 25° : ZAKI, *Soc.* 1928, 988. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* 1929, 546.

Benzoessäure-sek.-butylester, sek.-Butyl-benzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (H 112). K_{p50} : $148-151^{\circ}$ (ZAKI, *Soc.* 1928, 988). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-sek.-butylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-sek.-butylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0° : Z., *Soc.* 1928, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* 1929, 546.

[1.1.1-Trichlor-butyl-(2)]-benzoat, Benzoat des Trichlormethyl-äthyl-carbinols $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot C_2H_5$. K_{p880} : $217-218^{\circ}$ (HOWARD, *Am. Soc.* 48, 775).

Benzoessäureisobutylester, Isobutylbenzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 113; E I 64). B. Neben Benzylisobutyryl- und anderen Produkten bei der Einw. von Aluminium-äthylat auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Isobutyraldehyd (ORLOW, *Bl.* [4] 35, 362). Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Isobutylalkohol in Gegenwart von Kaliumisobutylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). Beim Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit Isobutylalkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 769). — K_{p760} : $241,9^{\circ}$ (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 114). D_p^0 : 0,9896 (POUND, *J. phys. Chem.* 30, 794). Ultrarot-Absorptionsspektrum: LECOMTE, *C. r.* 178, 1699. Isobutylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. Grenzflächenspannung bei 30° gegen Wasser, Natriumchlorid-Lösung, verd. Schwefelsäure und verd. Natronlauge: POUND. — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäureisobutylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäureisobutylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0° : ZAKI, *Soc.* 1928, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* 1929, 546.

Isobutylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	K_{p760} o	Gew.-% Isobutyl- benzoat	Komponente	K_{p760} o	Gew.-% Isobutyl- benzoat
Wasser ²⁾	99,82	7,4	Glykol ¹⁾	192,0	37
4-Chlor-1-nitro-benzol ⁴⁾	239,08	3 (?)	Glycerin ³⁾	237,4	86
4-Nitro-toluol ³⁾	238,7	33	Benzoessäure ³⁾	241,15	88
Resorcinmonomethyl- äther ³⁾	245,5	40	Acetamid ¹⁾	211,2	57,5
Thymol ⁴⁾	242,35	17	Propionamid ²⁾	215	—

¹⁾ LECAT, *R.* 47, 15, 16. — ²⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 I [1927], 69, 154, 155. —

³⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 18, 118. — ⁴⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 21, 114.

Benzoessäure-tert.-butylester, tert.-Butyl-benzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$ (E I 64). Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-tert.-butylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-tert.-butylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0° : ZAKI, *Soc.* 1928, 983.

Benzoessäure - [β,β,β -trichlor-tert.-butylester], [β,β,β -Trichlor-tert.-butyl]-benzoat, Benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton-benzoat $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$ (H 113). Krystalle (aus Alkohol). F: $34-35^{\circ}$ (ALDRICH, *Am. Soc.* 42, 1504). K_{p148} : $220-235^{\circ}$. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und bei längerem Kochen mit 10%iger Natronlauge (A.). Liefert beim Eintragen in überschüssige konzentrierte Salpetersäure unterhalb 50° 3-Nitro-benzoesäure- $[\beta,\beta,\beta$ -trichlor-tert.-butylester] (A., BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1761). — Physiologisches Verhalten: ROWE, *Am. Soc.* 42, 1506.

Benzoessäure- $[\beta,\beta,\beta$ -tribrom-tert.-butylester], [β,β,β -Tribrom-tert.-butyl]-benzoat, Benzoat des Acetonbromoforms, Brometon-benzoat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr_3$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 90° (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1759). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. — Wird beim Erwärmen mit Natronlauge und beim Erhitzen mit

Wasser unter Druck auf 170° nur wenig verändert. Verhält sich bei der Nitrierung analog Chloreton-benzoat. — Physiologisches Verhalten: ROWE, *Am. Soc.* 44, 1760.

Benzoessäure-n-amylester, n-Amyl-benzoat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (E I 64). Kp_{15} : 138—139° (ZAKI, *Soc.* 1928, 988). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoessäure-n-amylester und an 2- und 4-Nitro-benzoessäure-n-amylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* 1928, 983.

Benzoessäure-pentyl-(2)-ester, Pentyl-(2)-benzoat, Methylpropylcarbinol-benzoat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben Benzylbenzoat und anderen Produkten bei mehrtägigem Erwärmen gleicher Teile Benzaldehyd und Methylpropylketon mit Aluminiumäthylat auf dem Wasserbad (NEUBERG, GORR, *Bio. Z.* 166, 446, 448). — Kp : 255—258°. — Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° im Rohr Benzoessäure und Pentanol-(2).

[4-Chlor-pentyl-(2)]-benzoat, Benzoat des 4-Chlor-pentanol-(2), 4-Chlor-2-benzoyloxy-pentan $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. B. Durch tropfenweise Zugabe von 1 Mol Benzoylchlorid zu Pentandiol-(2,4) bei 110—120° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (THAYER, McELVAIN, *Am. Soc.* 50, 3352). — Kp_2 : 134—135°. D_{20}^{20} : 1,1008. n_D^{20} : 1,5074.

[1.1.1-Trichlor-pentyl-(2)]-benzoat, Benzoat des Trichlormethyl-propyl-carbinols $C_{12}H_{13}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{88} : 197—198° (HOWARD, *Am. Soc.* 48, 775).

[1-Chlor-pentyl-(3)]-benzoat, Benzoat des 1-Chlor-pentanol-(3), 1-Chlor-3-benzoyloxy-pentan $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (E I 64). B. Beim Behandeln von 3-Oxy-1-benzoyloxy-pentan mit Thionylchlorid in Pyridin (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 27, 554). — Liefert mit Dimethylamin in Benzol bei 110—115° das Benzoat des 1-Dimethyl-amino-pentanol-(3) (S. 153).

Benzoessäure-tert.-amylester, tert.-Amyl-benzoat, Benzoat des Dimethyläthylcarbinols $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Methylbenzoat mit einer Lösung von Natrium in tert.-Amylalkohol (ZAKI, *Soc.* 1928, 989). — Kp_{22} : 127—128°. — Zersetzt sich beim Behandeln mit Salpetersäure (D : 1,517).

Benzoat des Trichlormethyl-isopropyl-carbinols $C_{12}H_{13}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{88} : 180—181° (HOWARD, *Am. Soc.* 49, 1069).

Benzoessäureisoamylester, Isoamylbenzoat $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ (H 113; E I 64)¹⁾. B. Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Isoamylalkohol in Gegenwart von Kaliumisoamylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). Beim Erhitzen von Isoamylacetat mit 1 Mol Benzoylchlorid auf 170° (ZETTSCHKE, Mitarb., *Helv.* 9, 181). Bei der Umsetzung von Isovaleraldehyd mit Benzaldehyd in Gegenwart von Aluminiumäthylat, neben Benzylisovalerianat (NORD, *Bio. Z.* 106, 280).

Kp_{760} : 262° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 110); Kp_{760} : 260,9°; Kp_{14} : 133,1° (BRAUER bei v. RECHENBERG, *J. pr.* [2] 101, 118). $D_{15,3}^{15,3}$: 0,9930; $D_{17,4}^{17,4}$: 0,9910; $n_D^{15,3}$: 1,4960; $n_D^{17,4}$: 1,4911; $n_D^{17,4}$: 1,4950; $n_D^{17,4}$: 1,5053; $n_D^{17,4}$: 1,5142 (KROLLFFEIFFER, *A.* 430, 202, 204). Isoamylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. Einfluß auf den Dampfdruck von Alkohol-Wasser-Gemischen: WRIGHT, *Soc.* 123, 2496. Dichte und Brechungsindices

* Isoamylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Isoamyl- benzoat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Isoamyl- benzoat
Wasser ²⁾	99,9	4,4	Phenylelessigsäure ⁴⁾ . .	259,85	74
1-Chlor-naphthalin ⁴⁾ . .	261,65	77	Zimtsäuremethylester ¹⁾	260,55	52,5
Diphenyläther ¹⁾	259,2	10	Acetamid ¹⁾	215,4	45
Glykol ¹⁾	193,95	33,8	Propionamid ²⁾	219,5	33
Glycerin ³⁾	251,6	78			

¹⁾ LECAT, *R.* 47, 15, 16, 17. — ²⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 [1927], 69, 154. —

³⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 19. — ⁴⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 24, 110.

einiger Gemische mit Naphthalin und 1,4-Dichlor-naphthalin: KROLLFFEIFFER. Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 349 T; *C.* 1927 I, 10. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Brom-

¹⁾ Zur Einheitlichkeit vgl. E II 2, 144 Anm.

wasserstoff in Eisessig bei 16—18°: TRONOW, *Mitarb.*, *Ж.* 59, 553; *C.* 1928 I, 1016. — Verwendung als Lösungsmittel und Weichmacher: H. GNAMM, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 394; vgl. a. TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 195, 231, 232.

Benzoessäure - n-hexylester, n-Hexyl-benzoat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H 113). K_{p100} : 200—202° (ZAKI, *Soc.* 1928, 989); K_{p8} : 138,5—140° (VERKADE, COOPS, *R.* 46, 906). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoessäure-n-hexylester und an 2- und 4-Nitro-benzoessäure-n-hexylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* 1928, 983.

Benzoat des Trichlormethyl-butyl-carbinols $C_{13}H_{15}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. K_{p88} : 182—183° (HOWARD, *Am. Soc.* 49, 1069).

Benzoat des Dimethyl-propyl-carbinols $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (DESCHAMPS, *Am. Soc.* 42, 2672).

Benzoessäure - n-heptylester, n-Heptyl-benzoat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. K_{p100} : 216—217° (ZAKI, *Soc.* 1928, 989). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoessäure-n-heptylester und an 2- und 4-Nitro-benzoessäure-n-heptylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* 1928, 983.

[2,6-Dibrom-heptyl-(4)]-benzoat, Benzoat des Bis-[β-brom-propyl]-carbinols, 2,6-Dibrom-4-benzoyloxy-heptan $C_{14}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3)_2$. B. Neben nicht näher beschriebenen Stereoisomeren durch Einw. von Allylbromid auf Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Zink in absol. Äther und aufeinanderfolgende Behandlung des entstandenen Diallylcarbinols mit Benzoessäureanhydrid und mit 2 Mol Bromwasserstoff in Eisessig (STAUDINGER, D. R. P. 436442; *C.* 1927 I, 811; *Frdl.* 15, 1448). — F: 76—78°. — Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Methylamin in Benzol oder Toluol auf 80—100° 4-Benzoyloxy-1,2,6-trimethylpiperidin; reagiert analog mit Anilin, Benzylamin und β-Phenäthylamin.

Benzoessäure - n-octylester, n-Octyl-benzoat $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ (H 113). Ausbeuten an 3-Nitro-benzoessäure-n-octylester und an 2- und 4-Nitro-benzoessäure-n-octylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0°: ZAKI, *Soc.* 1928, 983.

Benzoessäure-[1-octyl-(2)-ester], [1-Octyl-(2)]-benzoat, Benzoat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Chlorameisensäure-[1-octyl-(2)-ester] mit Kaliumbenzoat auf dem Wasserbad (HOUSSA, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2513). Bei längerem Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[d-octyl-(2)-ester] mit Kaliumbenzoat in Alkohol (PHILLIPS, *Soc.* 127, 2586). — K_{p18} : 168° (PH.); K_{p1} : 105—110° (H., PH.). D^{14} : 0,9679 (PH.). n_D^{25} : 1,4864 (PH.); n_D^{20} : 1,4840 (H., PH.). α_D^{25} : —28,7° (unverdünnt; l = 1 dm) (PH.).

Benzoessäure-di-octyl-(2)-ester, di-Octyl-(2)-benzoat, Benzoat des di-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. K_{p100} : 218—219° (ZAKI, *Soc.* 1928, 989). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoessäure-[di-octyl-(2)-ester] und an 2- und 4-Nitro-benzoessäure-[di-octyl-(2)-ester] bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* 1928, 983.

Benzoessäure - n-hexadecylester, Benzoessäure-cetylester, Cetylbenzoat $C_{23}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ (H 113). K_{p9} : 300—301° (ZAKI, *Soc.* 1928, 989). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoessäure-cetylester und an 2- und 4-Nitro-benzoessäure-cetylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14} : 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* 1928, 983.

Benzoat des Tetrakosanols-(1) $C_{31}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{23} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Aceton). F: 61,5° (BRIGL, FUCHS, *H.* 119, 309).

Pentatriakontyl-(18)-benzoat, Benzoat des Di-n-heptadecyl-carbinols $C_{42}H_{76}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH([CH_2]_{16} \cdot CH_3)_2$. F: 55—56° (GRÜN, ULBRICH, KRCZIL, *Z. ang. Ch.* 39, 424). — Sehr schwer verseifbar.

Polymerer Benzoessäurevinylester, Polyvinylbenzoat $(C_6H_5O_2)_x$. B. Beim Aufbewahren von Polyvinylalkohol (E II 2, 149) mit Benzoylchlorid in Pyridin (STAUDINGER, FREY, STARK, *B.* 60, 1792). — Amorph. Löslich in warmem Chloroform, Aceton und Anisol, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Benzoessäureallylester, Allylbenzoat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (H 114; E I 65). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Allylbenzol und Triphenylcarbinol; analog verläuft die Reaktion mit p-Tolylmagnesiumbromid (GILMAN, ROBINSON, *Bl.* [4] 45, 640).

[β-Methyl-allyl]-benzoat, Benzoat des 2-Methyl-propen-(1)-ols-(3) $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumamalgalam auf das Tribenzoat des „Nitroisobutylglycerins“ (S. 122) (KLEINFELLER, *B.* 62, 1597). — Gelbes Öl. K_{p50} : 120°. — Entfärbt Brom in Chloroform.

Benzoessäure-cyclopentylester, Cyclopentylbenzoat $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_9$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Silberbenzoat in Glykol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3090). — $K_{p_{13}}$: 144,5—145,5°.

4-Benzoyloxy-2-methyl-penten-(3), Benzoat der Enolform des Methylisobutylketons $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 70-stdg. Einw. von $\frac{1}{2}$ Mol Magnesiumbromid-butylat auf $\frac{1}{2}$ Mol Methylisobutylketon in Äther und $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Reaktionsgemisches mit $\frac{1}{8}$ Mol Benzoylchlorid (GRIGNARD, FLUCHAIRE, *A. ch.* [10] 9, 41). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $K_{p_{13}}$: 123°. D_4^{20} : 0,9706. n_D^{20} : 1,4898.

3-Benzoyloxy-2,3-dimethyl-buten-(1), [α,α,β -Trimethyl-allyl]-benzoat, Benzoat des Dimethyl-isopropenyl-carbinols $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$. Öl. $K_{p_{13}}$: 126—127° (CLAISEN, *J. pr.* [2] 105, 89). — Zerfällt beim Kochen unter gewöhnlichem Druck rasch in 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) und Benzoessäure.

2-Chlor-1-benzoyloxy-cyclohexan, [2-Chlor-cyclohexyl-(1)]-benzoat $C_{13}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10}Cl$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Benzol (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] 118, 64). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 120° bis 121°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

4-Brom-1-benzoyloxy-cyclohexan, [4-Brom-cyclohexyl-(1)]-benzoat $C_{13}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10}Br$. *B.* Beim Behandeln von nicht rein erhaltenem 4-Brom-cyclohexanol-(1) (aus trans-Chinit und Bromwasserstoff) mit Benzoylchlorid und Pyridin (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 189, 702). — Flüssigkeit von schwachem Geruch und bitterem Geschmack. $K_{p_{13}}$: 203° bis 204°. D_4^{20} : 1,3456. n_D^{20} : 1,5520.

Benzoessäure- α -heptenylester, α -Heptenyl-benzoat, 1-Benzoyloxy-hepten-(1) $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (H 114). *B.* Bei längerem Erhitzen von [α -Chlor-n-heptyl]-benzoat (S. 127) (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 664). — $K_{p_{46}}$: 185—187°.

Rechtsdrehendes Hepten-(1)-yl-(3)-benzoat, Benzoat des rechtsdrehenden Butylvinyl-carbinols $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH : CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. $K_{p_{13}}$: 152—153° (KENYON, SNELL-GROVE, *Soc.* 127, 1177). D_4^{20} : 1,0033. n_D^{20} : 1,5038; Brechungsindices zwischen 670,8 μ (1,4990) und 435,9 μ (1,5253); *K.*, *Sn.* [α_D^{20}]: +41,47° (unverdünnt). Rotationsdispersion der verdünnten Substanz ($\lambda = 670,8$ —435,9 μ): *K.*, *Sn.*

Benzoessäure-[3-methyl-cyclohexylester], [3-Methyl-cyclohexyl]-benzoat $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Silberbenzoat in Glykol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* 62, 3099). — Esterartig riechende Flüssigkeit.

[3-Trifluormethyl-cyclohexyl]-benzoat $C_{14}H_{15}O_2F_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9 \cdot CF_3$. Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 55° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 9, 355; *C.* 1924 I, 419). Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Benzoyloxy-2-methyl-hepten-(2), Benzoat des inakt. 2-Methyl-hepten-(2)-ols-(6) $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$. Flüssigkeit. $K_{p_{13}}$: 159—161° (HELFE-RICH, FRIES, *B.* 58, 1249). D_4^{20} : 0,9797. n_D^{20} : 1,5023. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Ozonspaltung in Eisessig und Behandlung des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther γ -Benzoyloxy-n-valeraldehyd und andere Produkte.

Benzoat des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. $K_{p_{14}}$: 177—178° (unkorr.) (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] 41, 1641). D_4^{20} : 1,0262. n_D^{20} : 1,5150. — Wird durch alkoh. Natronlauge langsamer verseift als die trans-Form.

Benzoat des trans-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. $K_{p_{15}}$: 179—180° (unkorr.) (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] 41, 1644). D_4^{20} : 1,0154. n_D^{20} : 1,513. — Wird durch alkoh. Natronlauge rascher verseift als die cis-Form.

Benzoessäure-citronellylester, Citronellylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. die Ausführungen bei Citronellol, E II 1, 495. — Öl von angenehm süßlichem Geruch. $K_{p_{12}}$: 190°; $K_{p_{0,02}}$: 110° (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* 7, 543).

Benzoat des 1-Cyclohexyl-butanols-(4), [δ -Cyclohexyl-butyl]-benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_{11}$. $K_{p_{13}}$: 191°; $K_{p_{0,3}}$: 137°; $K_{p_{0,1}}$: 128° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 423, 435). D_4^{14} : 1,010. n_D^{15} : 1,510.

Benzoessäure-1-menthylester, [1-Menthyl]-benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 115; E I 65). *B.* Bei 4-stdg. Erwärmen von Äthylbenzoat mit 1-Menthol und etwas Natrium auf 80° unter 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 886). Zur Bildung aus 1-Menthol-magnesiumjodid und Äthylbenzoat (E I 65) vgl. STADNIKOW, *B.* 57, 2; zur Bildung aus Benzoylchlorid und 1-Menthol (H 115) vgl. MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 452. — *F.*: 56° (SH., C.). $K_{p_{16}}$: 189—190° (Sr.). [α_D^{15}]: —87,5° (Alkohol; *c* = 2,4) (SH., C.); [M] $_{546,1}^{20}$: —280,5° (Benzol; *c* = 5), —275,1° (Alkohol; *c* = 5) (RULE, MCGILLIVRAY, *Soc.* 1920, 403). Drehungsvermögen in alkoh. Salzsäure und Natriumäthylat-Lösung: *R.*, *McG.* — Gibt bei der Oxydation

mit Chromsäure in Eisessig und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Semicarbazid eine Verbindung $C_{17}H_{23}O_3N_2$ (F: 212°) (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 87; *C.* 1928 II, 653).

Benzoat eines Dihydro- α -terpineols (vgl. E II 6, 52, 53) $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. $K_{P_{0,1}}$: ca. 130°; $K_{P_{0,6}}$: 142—144° (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* 476, 109).

1.2.2.3-Tetramethyl-1-benzoyloxymethyl-cyclopentan, Benzoat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_8(CH_3)_4$. Dicks, fast geruchloses Öl. $K_{P_{12}}$: 186° (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 8, 279). $[\alpha]_D^{20}$: +47,8° (Benzol; $p = 10$). Rotationsdispersion in Benzol: R., L.

Benzoessäure-oleyester, Oleylbenzoat $C_{25}H_{40}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Dickflüssiges Öl. $K_{P_{15}}$: 273—275° (HELPERICH, SCHÄFER, *B.* 57, 1914). D_4^{15} : 0,9439. $n_D^{15,3}$: 1,4918. — Liefert beim Ozonisieren in Eisessig und Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther β -Benzoyloxy-pelargonaldehyd.

Δ^2 -Cyclohexenyl-benzoat, 3-Benzoyloxy-cyclohexen-(1) $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$. $K_{P_{18}}$: 160—165° (KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] 111, 385). D_4^{20} : 1,0831. — Reagiert nur träge mit Permanganat und Bromlösung. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle in Äther Benzoessäurecyclohexylester (vgl. E I 65).

6-Benzoyloxy-2.6-dimethyl-octin-(7), Benzoat des Methyl-isoheptyl-acetylenyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. $K_{P_{10}}$: ca. 64° (unter geringer Zersetzung) (RUPE, GIESLER, *Helv.* 11, 661).

Benzoessäure- β -dekalyester vom Schmelzpunkt 58°, Benzoat des cis- β -Dekalols I (vgl. E II 6, 73) $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. F: 57—58° (HÜCKEL, *A.* 441, 16).

Benzoessäure- β -dekalyester vom Schmelzpunkt 48° $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (H 115). Ist das Benzoat des trans- β -Dekalols II (vgl. E II 6, 74) (HÜCKEL, *A.* 451, 126).

Benzoessäure-[1-bornyl]ester, [1-Bornyl]-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (H 115). Läßt sich leicht unterkühlen; $K_{P_{18}}$: 196—197° (korr.); D_4^{15} : 1,0543; n_D^{15} : 1,526 (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 39, 936). $[\alpha]_D^{20}$: —39,83° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 0,05$): —43,3° (Alkohol), —45,3° (Chloroform), —49,3° (Eisessig), —39° (Benzol) (P., *Bl.* [4] 39, 1240). Rotationsdispersion in Substanz und in Lösung: P. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl.* [4] 39, 938.

Benzoessäure-[1-isobornyl]ester, [1-Isobornyl]-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. $K_{P_{11}}$: 185° (korr.); D_4^{15} : 1,057; n_D^{15} : 1,529 (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 39, 937). $[\alpha]_D^{15}$: —79,2° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{15}$ ($c = 0,05$): —83,3° (Eisessig), —78° (Alkohol), —77° (Chloroform), —73,3° (Benzol); Rotationsdispersion in Substanz und in Lösung: P., *Bl.* [4] 39, 1242. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl.* [4] 39, 938.

Benzoessäure-epibornyl ester, Epibornylbenzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Beim Erwärmen von Epiborneol (E II 6, 91) mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Äther (ACHMATOWICZ, *Roczniki Chem.* 6, 812; *C.* 1927 I, 3188). — Angenehm riechendes, dickes Öl. $K_{P_{15}}$: 186—187°. $D_4^{15,3}$: 1,0706.

3-Benzoyloxymethyl-camphan, Benzoat des Camphanyl-(3)-carbinols („ β -Camphan-carbinols“) $C_{18}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Öl. $K_{P_{11}}$: 195° (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 552).

3-Benzoyloxy-p-menthadien-(2.4(8)), Benzoat der Enolform des Pulegons $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C : C \begin{smallmatrix} \diagup C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) : CH \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} CH_3$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Enolform des Pulegons (E II 7, 81) (GRIGNARD, SAVARD, *C. r.* 179, 1574; *Bl. Soc. chim. Belg.* 36, 101). — Wahrscheinlich nicht ganz einheitlich. Krystalle. F: 230°. 1 Tl. löst sich in ca. 9 Tln. siedendem Benzol; leicht löslich in warmem, unlöslich in kaltem Äther. — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Pulegon.

Benzoat des Sabinols (E II 6, 103) $C_{17}H_{20}O_2$, s. neben- $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CH_3)_2$
stehende Formel. F: 34,5—35,5° (HASSELSTRÖM, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 5, S. 7 Anm. 3; *C.* 1927 II, 2295). $CH_3 : C \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} CH_3$

Benzoat des Elemols $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{25}$ (E I 66). $K_{P_{10}}$: 210—215° (JANSCH, FANTL, *B.* 56, 1367); K_{P_2} : 180—182° (GLICHITCH, *Parf. France* 4 [1926], 257); $K_{P_{0,25}}$: 160° bis 164° (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* 9, 850). D_4^{18} : 1,0346; n_D^{18} : 1,5408 (J., F.). — Zersetzt sich bei wiederholter Destillation unter 20 mm Druck unter Bildung von Benzoessäure (J., F.).

Benzoat des Gurjuresinols (E II 6, 114) $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{25}$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 106—107° (TSCHIRCH, WEIL, *Ar.* 241 [1903], 389). [BEGGER]

Benzoessäurephenylester, Phenylbenzoat $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 116; E I 66). B. Durch Einw. von Benzoessäureanhydrid auf Phenol in verd. Natronlauge, anfangs unter Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, B. 57, 1005). Aus Benzoylchlorid und Phenol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid (REIHLEN, D.R.P. 463518; C. 1929 I, 2235; *Frdl.* 16, 405). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzoylchlorid und Phenetol auf 170—210°, neben anderen Produkten (ZETZSCHE, Mitarb., *Helv.* 9, 181). Neben Benzoylchlorid und harzigen Produkten beim Erwärmen von Phenoxydichlorphosphin (E II 6, 165) mit 1 Mol Benzoessäure auf 90° (ANSCHÜTZ, A. 439, 274). In geringer Menge bei der Elektrolyse von Kaliumbenzoat in wasserhaltiger geschmolzener Benzoessäure an einer Silberanode (SCHALL, Z. *El. Ch.* 28, 510). Aus Dibenzoylperoxyd bei längerem Kochen mit reinem Benzol (GELISSEN, HERMANS, B. 58, 291), beim Behandeln mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 0° (BÖESEKEN, REIJNHART, *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 1101; C. 1926 I, 2196; REIJ., R. 46, 58) oder mit Eisenchlorid (REIJ., R. 46, 60) sowie beim Behandeln mit Antimonpentachlorid in Petroläther bei 10° (REIJ., R. 46, 62). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Kohensäure-diphenylester in Äther (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* 48, 1065) und auf Dibenzoylperoxyd in Benzol + Äther bei 0° bis —5° (GI., ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2818).

Zur Krystallographie vgl. HLAWATSCH, M. 44, 207. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, Z. *Kr.* 57, 484; *Ph. Ch.* 102, 331. Kp_{760} : 315° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] 48 [1928], 19). Ultraviolet-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1927, 781. Bildet ein Azeotropes mit Glycerin (Kp_{760} : 279°; ca. 45% Phenylbenzoat) (L.).

Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° quantitativ in 4-Oxy-benzophenon um (ROSENMUND, SCHNURR, A. 460, 89). Liefert beim Schütteln mit Natrium in Äther oder Äther + Benzol unter Luftabschluß und nachfolgenden Behandeln mit Wasser Phenol sowie wenig Benzoessäure und Benzoin (BLICKE, *Am. Soc.* 47, 235). Gibt beim Erhitzen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol Phenol und harzige Produkte (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2768). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* 1929, 546. Wird beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol teilweise in Benzoessäure und Phenol gespalten (INGOLD, SHOPPER, *Soc.* 1928, 1872). Gibt beim Aufbewahren mit Brombenzol und Natrium in Äther unter Stickstoff und nachfolgenden Behandeln mit Wasser Triphenylcarbinol und Phenol (BL.). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] 35, 748.

[2-Chlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$ (H 117). B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Chlor-phenol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (HAYASHI, *J. pr.* [2] 123, 295). — Zähes Öl. Kp_3 : 155—157°. Mit Benzol, Alkohol und Eisessig mischbar.

[4-Chlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$ (H 117). B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Chlor-phenol oder 4-Chlor-anisol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (HAYASHI, *J. pr.* [2] 123, 297). Durch Hydrolyse von N-Phenyl-benzimino-[4-chlor-phenyläther] (Syst. Nr. 1611) mit 50%iger Schwefelsäure (CHAPMAN, *Soc.* 127, 1997). — F: 88—88,5° (CH.), 87—87,5° (H.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Petroläther (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 5-Chlor-2-oxy-benzophenon (WITTIG, A. 446, 198).

[2,4-Dichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$ (H 117). Liefert bei der Einw. von 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° [4,6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-[3-nitrobenzoat] und Spuren der entsprechenden 2- und 4-Nitro-benzoate (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 521).

[3,5-Dichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 55° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2078).

[2,3,4-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (HOLLEMAN, R. 39, 743), 143° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 523).

[2,3,5-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 103° (HOLLEMAN, R. 39, 739).

[2,3,6-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 90° (HOLLEMAN, R. 39, 742).

[2,4,5-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 92° (HOLLEMAN, R. 39, 738), 91—92° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 517).

[2,4,6-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$ (H 117). F: 74° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2056).

[3,4,5-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119° (HOLLEMAN, R. 39, 740), 120° (KOHN, KRAMER, M. 49, 164).

[2.3.4.5-Tetrachlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 110° (HOLLEMAN, R. 39, 748; 40, 318).

[2.3.4.6-Tetrachlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$ (H 117). F: 116° (FRIES, AUFFENBERG, B. 53, 28; DURRANS, Soc. 121, 47), 108° (HOLLEMAN, R. 40, 319).

[2.3.5.6-Tetrachlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$. F: 136° (HOLLEMAN, R. 46, 318).

[3-Brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$ (H 117). Nadeln (aus Alkohol). Triklin (HLAWATSCH, M. 44, 186). F: 87—89° (KOHN, FINK, M. 44, 186).

[4-Brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$ (H 117). F: 105—107° (KOHN, FINK, M. 44, 186), 102—103° (BERNOULLI, GOAR, Helv. 9, 763).

[5-Chlor-3-brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3ClBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 62° (HODGSON, WIGNALL, Soc. 1926, 2079).

[2.4.6-Trichlor-3-brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 117° (KOHN, RABINOWITSCH, M. 48, 352).

[2.4-Dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$ (H 118; E I 66). F: 92° (KOHN, PFEIFFER, M. 48, 219).

[3.5-Dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 77° (HODGSON, WIGNALL, Soc. 1926, 2078), 80° (KOHN, FINK, M. 44, 189).

[4-Chlor-3.5-dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClBr_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClBr_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (KOHN, KRAMER, M. 49, 153).

[2.4.6-Trichlor-3.5-dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3Br_2$. Körnige Krystalle (aus Benzol). F: 196° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, M. 47, 214). Leicht löslich in siedendem Benzol.

[2.3.5-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130—130,5° (KOHN, KARLIN, M. 48, 606, 618).

[2.4.5-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (KOHN, PFEIFFER, M. 48, 223).

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$ (H 118). Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, Am. Soc. 46, 2056).

[3.4.5-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (KOHN, KARLIN, M. 48, 609).

[4-Chlor-2.3.6-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClBr_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HClBr_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154° (korr.) (KOHN, ROSENFELD, M. 46, 112).

[6-Chlor-2.4.5-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClBr_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HClBr_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (KOHN, PFEIFFER, M. 48, 226).

[4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_2Br_3$. Krystallkörner (aus Benzol). F: 202° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, M. 47, 216).

[2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_2Br_3$. Krystalle (aus Eisessig). F: 175° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, M. 47, 224).

[6-Chlor-2.3.4.5-tetrabrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClBr_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6ClBr_4$. Krystalle (aus Eisessig). F: 178° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, M. 47, 236).

[4-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClBr_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6ClBr_4$. Krystallkörner (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 203° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, M. 47, 230).

[5-Chlor-3-jod-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3ClI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (HODGSON, WIGNALL, Soc. 1926, 2079).

[5-Brom-3-jod-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2BrI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3BrI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (HODGSON, WIGNALL, Soc. 1926, 2079).

[3.5-Dijod-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (HODGSON, WIGNALL, Soc. 1926, 2078).

[3-Fluor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_4NF = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$. Nadeln. F: 114° (HODGSON, NIXON, Soc. 1928, 1881).

[5-Fluor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_4NF = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$. Krystalle. F: 110—111° (HODGSON, NIXON, Soc. 1928, 1880).

[3-Fluor-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_4NF = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$. Blättchen. F: 118° (HODGSON, NIXON, Soc. 1928, 1880).

[3-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 127, 1601).

[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Nadeln. F: 91° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[5-Chlor-3-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2077).

[3-Chlor-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Nadeln. F: 96° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[4,6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_4NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 521). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° [4,6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-[3-nitro-benzoat].

[3-Brom-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 158).

[5-Brom-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Nadeln. F: 104° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[3-Brom-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Nadeln. F: 102° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[4-Jod-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot NO_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 102—103° (ROBERTS, *Soc.* 128, 2711).

[5-Jod-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1927, 632).

[5-Jod-3-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 100,5° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2077).

[3-Jod-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1927, 633).

[2,6-Dinitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus 2,6-Dinitrophenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (FROMM, EBERT, *J. pr.* [2] 108, 75) oder in Gegenwart von Titan(IV)-chlorid oder Zinn(IV)-chlorid in Chloroform bei 50° (REIHLEN, D.R.P. 463518; *C.* 1929 I, 2236; *Frdl.* 16, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (F., E.).

[4-Brom-2,6-dinitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_6N_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(NO_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (FROMM, EBERT, *J. pr.* [2] 108, 76).

[3,5-Dibrom-2,4 (oder 2,6)-dinitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_6N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(NO_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (KOH, HELLER, *M.* 46, 94).

Benzoessäure-o-tolyloster, o-Tolylbenzoat, o-Kresol-benzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 119). Kp_{760} : 307—308° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 762). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—160° 4-Oxy-3-methyl-benzophenon (Cox, *Am. Soc.* 49, 1029; ROSEN-MUND, SCHNURR, *A.* 460, 89).

3,5-Dichlor-2-benzoyloxy-toluol, [4,6-Dichlor-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4,6-Dichlor-o-kresols $C_{14}H_{10}O_3Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH_3$. Angenehm aromatisch riechende Blättchen (aus Petroläther). F: 114° (BUREŠ, *Chem. Listy* 21, 159; *C.* 1927 II, 1344).

3,5-Dichlor-6-brom-2-benzoyloxy-toluol, [4,6-Dichlor-3-brom-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4,6-Dichlor-3-brom-o-kresols $C_{14}H_9O_3Cl_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2Br \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (KOH, ARON, *M.* 53/54, 58).

4,6-Dibrom-2-benzoyloxy-toluol, [3,5-Dibrom-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3,5-Dibrom-o-kresols $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° bis 93° (KOH, JAWETZ, *M.* 44, 205).

3,5,6-Tribrom-2-benzoyloxy-toluol, [3,4,6-Tribrom-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3,4,6-Tribrom-o-kresols $C_{14}H_9O_3Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 133° (KOH, ARON, *M.* 53/54, 55).

3-Nitro-2-benzoyloxy-toluol, [6-Nitro-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 6-Nitro-o-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen des wasserfreien Natriumsalzes des 3-Nitro-2-oxy-toluols mit 2 Mol Benzoylchlorid auf 120° (GIBSON, *Soc.* 127, 46). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 42°. Kp_9 : 218—220°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

5-Nitro-2-benzoyloxy-toluol, [4-Nitro-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4-Nitro-o-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ (H 120). Schwer löslich in Äther, Alkohol

und Petroläther, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (GIBSON, *Soc.* 127, 46).

3.5-Dinitro-2-benzoyloxy-toluol, [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4.6-Dinitro-o-kresols $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog 3-Nitro-2-benzoyloxy-toluol (S. 98) (GIBSON, *Soc.* 127, 47). — Krystalle (aus Aceton, Alkohol oder Benzol). F: 132°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Benzoessäure-m-tolyvester, m-Tolylbenzoat, m-Kresol-benzoat $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 120; E I 67). Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° 4-Oxy-2-methyl-benzophenon (ROSEN MUND, SCHNURR, *A.* 460, 89), beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° oder 175° 2-Oxy-4-methyl-benzophenon (Cox, *Am. Soc.* 49, 1030; R., SCH.); bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° (R., SCH.) oder beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Cox) erhält man beide Verbindungen nebeneinander.

4-Chlor-3-benzoyloxy-toluol, [6-Chlor-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 6-Chlor-m-kresols $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. Alkoholhaltige Tafeln (aus Alkohol), F: 31°; Krystalle (aus Petroläther), F: 40° (GIBSON, *Soc.* 1926, 1425).

6-Chlor-3-benzoyloxy-toluol, [4-Chlor-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4-Chlor-m-kresols $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$ (H 120). F: 86° (GIBSON, *Soc.* 1926, 1425). Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzophenon (ROSEN MUND, SCHNURR, *A.* 460, 86).

2.4.6-Trichlor-3-benzoyloxy-toluol, [2.4.6-Trichlor-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2.4.6-Trichlor-m-kresols $C_{14}H_7O_2Cl_3 = C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3 \cdot CH_3$. Aromatisch riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 103° (BUREŠ, *Chem. Listy* 21, 223; *C.* 1927 II, 1344). Kp: 234°.

2-Nitro-3-benzoyloxy-toluol, [2-Nitro-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Nitro-m-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 79° (GIBSON, *Soc.* 123, 1272). Schwer löslich in Alkohol oder Petroläther, leicht in Benzol, Aceton, Essigsäure-äthylester und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Eisen und verd. Essigsäure 2-Benzamino-3-oxy-toluol (GIBSON, *Soc.* 123, 1276).

4-Nitro-3-benzoyloxy-toluol, [6-Nitro-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 6-Nitro-m-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ (H 120). Prismen. F: 77° (GIBSON, *Soc.* 123, 1270). — Liefert beim Kochen mit Eisen und verd. Essigsäure 4-Benzamino-3-oxy-toluol (G., *Soc.* 123, 1276).

Benzoessäure-p-tolyvester, p-Tolylbenzoat, p-Kresol-benzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 120; E I 68). *B.* Durch Einw. von Benzoessäureanhydrid auf p-Kresol in verd. Natronlauge, anfangs unter Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1005). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—140° 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (v. AUWERS, JORDAN, *B.* 58, 34; Cox, *Am. Soc.* 49, 1030). Beim Erhitzen mit 3-Chlor-4-acetoxy-toluol und Aluminiumchlorid auf 150° erhält man 6-Oxy-3-methyl-benzophenon, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon, 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon und 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSEN MUND, SCHNURR, *A.* 460, 74; v. AU., MAUSS, *A.* 464, 304); bei Verwendung von nicht ganz frischem Aluminiumchlorid bildet sich außerdem [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-benzoat (v. AU., M., *A.* 464, 308). Beim Erhitzen mit 2-Acetoxy-m-xylol und Aluminiumchlorid bilden sich hauptsächlich 6-Oxy-3-methyl-acetophenon, 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon und 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (v. AU., M., *A.* 464, 305). p-Tolylbenzoat gibt in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 150° mit Mesityl 6-Oxy-3-methyl-benzophenon, geringere Mengen Mesitylbenzoat und andere Produkte, mit Mesitylacetat Mesitylbenzoat, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon und wenig 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (v. AU., M., *A.* 464, 308).

3-Chlor-4-benzoyloxy-toluol, [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Chlor-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl \cdot CH_3$ (E I 68). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—160° 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSEN MUND, SCHNURR, *A.* 460, 86; v. AUWERS, MAUSS, *A.* 464, 310). — Beim Erhitzen mit p-Tolylacetat und Aluminiumchlorid auf 150° bilden sich neben Benzoessäure und freien Phenolen 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon und geringe Mengen 6-Oxy-3-methyl-benzophenon und 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (v. AU., M., *A.* 464, 305). Die analog ausgeführte Reaktion mit Mesitylacetat ergibt 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon, Mesitylbenzoat, geringere Mengen 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon und freie Phenole (v. AU., M., *A.* 464, 308).

2-Brom-4-benzoyloxy-toluol, [3-Brom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3-Brom-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 74,6—75,1° (korr.) (LUCAS, SCUDDER, *Am. Soc.* 50, 243).

3-Brom-4-benzoyloxy-toluol, [2-Brom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Brom-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 71° (FRIES, OEHMKE, A. 462, 9).

2,5-Dibrom-4-benzoyloxy-toluol, [2,5-Dibrom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2,5-Dibrom-p-kresols¹⁾ $C_{14}H_9O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (KOHN, ARON, M. 53/54, 60).

2,6-Dibrom-4-benzoyloxy-toluol, [3,5-Dibrom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3,5-Dibrom-p-kresols $C_{14}H_9O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 64° (KOHN, WIESEN, M. 46, 255).

2-Jod-4-benzoyloxy-toluol, [3-Jod-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3-Jod-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I \cdot CH_3$. Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 53° (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, B. 58, 1818).

3-Nitro-4-benzoyloxy-toluol, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Nitro-p-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ (H 121). F: 100—101° (ALLSOP, KENNER, Soc. 128, 2314).

6-Chlor-3-nitro-4-benzoyloxy-toluol, [5-Chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 5-Chlor-2-nitro-p-kresols $C_{14}H_{10}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (korr.) (DAVIS, Soc. 119, 867). — Wird von Natronlauge leicht hydrolysiert.

Benzoessäurebenzylester, Benzylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 121; E I 68). V. In den Blütenextraktölen von *Narcissus Jonquilla* L. (v. SODEN, J. pr. [2] 110, 277) und von *Dianthus caryophyllus* L. (TREFF, WITTRISCH, J. pr. [2] 122, 339). Im Ylang-Ylang-Öl (von *Cananga odorata* Hook. f. et Thomson) (SCHIMMEL & Co., Ber. Schimmel April 1902, S. 67). Im Tolubalsam (BUSSE, B. 9 [1876], 831; VAN ITALLIE, HARMSMA, Pharm. Weekb. 62, 898; C. 1926 I, 167).

B. und Darst. Durch 6-stdg. Erhitzen von Benzoessäure mit Benzylalkohol auf Siedetemperatur (THOMPSON, LEUCK, Am. Soc. 44, 2895) oder mit Benzylalkohol und etwas Zinn auf 200° (ZOLLINGER-JENNY, D.R.P. 403644; Frdl. 14, 322). Aus Natriumbenzoat und Benzylchlorid durch 24-stdg. Erhitzen auf 170—175° (SCELBA, C. 1923 III, 1074), durch längeres Erhitzen in Gegenwart von Kupfer auf 200—300° oder besser durch 4—5-stdg. Erhitzen in wäßr. Lösung auf 110—115° (GOMBERG, BUCHLER, Am. Soc. 42, 2062, 2063). Durch Schütteln von Methylbenzoat mit Benzylalkohol in Gegenwart von Kaliumbenzylat (REIMER, DOWNES, Am. Soc. 43, 949). Entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat oder besser von Palladium-Bariumsulfat + Xanthon in siedendem Toluol (ROSENMUND, ZETZSCHE, B. 54, 645) oder in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetrachloräthan, neben geringeren Mengen Benzaldehyd (Z., Mitarb., Helv. 9, 180).

Benzylbenzoat entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von ozonisiertem Sauerstoff auf Dibenzyläther bei 0° (F. G. FISCHER, A. 476, 247). Zur Bildung bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Benzaldehyd (H 121) vgl. VERLEY, Bl. [4] 41, 789. Bildet sich ferner aus Benzaldehyd: als Hauptprodukt bei 15-stdg. Erhitzen auf 300—320° (LACHMAN, Am. Soc. 46, 711, 720) oder bei 2-stdg. Erhitzen auf 350—370° (HURD, BENNETT, Am. Soc. 51, 1199), neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Äquivalent Natrium in Äther in Stickstoffatmosphäre (BLICKE, Am. Soc. 46, 2567) und bei der Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid (TERENTJEW, Z. anorg. Ch. 159, 229; Ж. 58, 1268) oder Butylmagnesiumjodid (GRIGNARD, FLUCHAIRE, A. ch. [10] 9, 19). Beim Erhitzen von Benzoin mit Kaliumcyanid im Rohr auf ca. 160° (LACHMAN, Am. Soc. 46, 718).

Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 87; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 176.

Physikalische Eigenschaften. F: 19,4° (KENDALL, WRIGHT, Am. Soc. 42, 1778), 19,3° (K., GROSS, Am. Soc. 43, 1431), 18,2° (BINGHAM, SARVER, Am. Soc. 42, 2014). Kp_{760} : 324° (LECAT, Ann. Soc. scient. Bruxelles 48 [1928], 19), 323,0° (K., Wr.); Kp_{40} : 222—225° (VOLWILER, VLIET, Am. Soc. 43, 1673); Kp_{11} : 170—171° (F. G. FISCHER, A. 476, 247). D_4^{20} : 1,1121 (K., Wr.). Viscosität bei 25°: 0,08504 g/cm sec (K., Wr.); Viscosität zwischen 5° und 100°: BINGHAM, SARVER, Am. Soc. 42, 2015; vgl. K., MONROE, Am. Soc. 43, 118. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Benzylbenzoat: KRISHNAMURTI, Indian J. Phys. 3, 225; C. 1929 I, 840. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KENDALL, GROSS, Am. Soc. 43, 1428.

Benzylbenzoat ist unlöslich in Wasser und Glycerin, löslich in ca. 3 Tln. Methanol, löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und Xylol, mit fetten Ölen nahezu unbegrenzt mischbar (HOFMAN, Pharm. Weekb. 58, 432; C. 1921 IV,

¹⁾ Die Konstitution dieser Verbindung ist fraglich; das Ausgangsmaterial (vgl. E II 6, 384) kann auch 2,3-Dibrom-p-kresol gewesen sein.

77). Entmischungstemperaturen von Lösungen in wäßr. Alkohol verschiedener Konzentration: H., *Pharm. Weekb.* 58, 433. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: KENDALL, MONROE, *Am. Soc.* 43, 120. Bildet ein Azeotropes mit Glycerin (Kp_{760} : 282,5°) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 19). Volumenänderung beim Mischen mit Benzol: K., M., *Am. Soc.* 43, 118. Zur Viskosität von Gemischen mit Benzol (E I 68) vgl. BINGHAM, SARVER, *Am. Soc.* 42, 2015; K., M., *Am. Soc.* 43, 115. Dichte und Viskosität von binären Gemischen mit Äthylacetat und Äthylbenzoat bei 25°: K., WRIGHT, *Am. Soc.* 42, 1780; MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* 20, 348; C. 1925 I, 2526. Grenzflächenspannung gegen Wasser, Natriumchlorid-Lösung und 1 n-Natronlauge bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 30, 794, 814. Verhalten von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: MARCELIN, *C. r.* 180, 2023; DELAPLACE, *C. r.* 180, 2024; ADAM, JESSOP, *Nature* 117, 484; C. 1926 I, 3388. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Essigsäure bei 25° und mit Trichloressigsäure bei 60°: KENDALL, GROSS, *Am. Soc.* 43, 1430, 1432. Magnetische Doppelbrechung von Gemischen mit Nitrobenzol: SZIVESSY, RICHARTZ, *Ann. Phys.* [4] 86, 411.

Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 349 T; C. 1927 I, 10. Benzylbenzoat hemmt die Autoxydation von Seifen (SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* 18 [1926], 692).

Chemisches und biochemisches Verhalten. Benzylbenzoat zersetzt sich bei 2-stdg. Erhitzen auf 340—350° im Rohr unter Bildung von Benzoessäureanhydrid, Benzaldehyd, Toluol und Benzoessäure (HURD, BENNETT, *Am. Soc.* 51, 1200). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Toluol nicht verändert; in siedendem Xylol erfolgt Spaltung in Benzoessäure und Toluol (?) (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 54, 2039). Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Bromwasserstoff in Benzylbromid und Benzoessäure (SÉON, *C. r.* 187, 132), durch überschüssiges Sulfurylchlorid in Benzylchlorid und Benzoessäure (DURRANS, *Soc.* 123, 1424) gespalten. Liefert beim Schütteln mit Natrium in Äther unter Luftabschluß und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser Benzoessäure, Benzylalkohol und geringe Mengen einer hochsiedenden Flüssigkeit (BLICKE, *Am. Soc.* 47, 237). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und nachfolgendem Zersetzen mit Wasser Dibenzyl und Benzoin; beim Kochen mit Magnesiumjodid allein erfolgt Verseifung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2767). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 20°: VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* 43, 1675; vgl. a. KINDLER, *Ar.* 1929, 546.

Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase: SHONLE, ROW, *Am. Soc.* 43, 364. Umwandlung in Hippursäure im Organismus des Menschen nach peroraler Einnahme: SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* 155, 170; C. 1925 I, 702. Benzylbenzoat riecht schwach aromatisch und schmeckt aromatisch, etwas bitter (HOFMAN, *Pharm. Weekb.* 58, 432; C. 1921 IV, 77). Über das physiologische Verhalten, über bactericide Wirkung und über therapeutische Anwendung von Benzylbenzoat vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 323—329; vgl. ferner zum physiologischen Verhalten: HELLER, STEINFELD, *C.* 1921 I, 507; MASON, PIECK, *C.* 1921 III, 495; NIELSEN, HIGGINS, *C.* 1921 I, 1173; GRUBER, *C.* 1924 II, 1004; 1925 II, 1541; G., SHACKELFORD, *C.* 1925 I, 1102; MACHT, LEACH, *C.* 1929 II, 1817; zur therapeutischen Anwendung: MACHT, *C.* 1921 I, 583; MERCK, *C.* 1922 I, 428; HAUGHWOUT, DOMINGO, *C.* 1922 III, 1311.

Verbindung von Benzylbenzoat mit Trichloressigsäure $C_{14}H_{12}O_2 + C_2HO_2Cl_3$ (E I 68). F: 13,6° (KENDALL, BOOGE, *Soc.* 127, 1772). Schmelzwärme: 5,66 kcal/Mol. Einfluß von Wasser, Benzol und Benzylbenzoat auf den Erstarrungspunkt: K., B. Über thermische Dissoziation vgl. K., B.

[2,4-Dinitro-benzyl]-benzoat $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus 2,4-Dinitrobenzylchlorid und Kaliumbenzoat in siedendem Methanol oder Alkohol (KRASSUSKI, PLISSOW, *Ukr. Chemič. Z.* 1, 640; C. 1926 II, 193). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 141°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser. — Gibt mit Kalilauge in Alkohol oder Aceton eine hellgrüne Färbung, die nach längerer Zeit in Rot umschlägt.

[β -Chlor- α -(2-nitro-phenyl)-äthyl]-benzoat, Benzoat des Chlormethyl-[2-nitro-phenyl]-carbinols $C_{15}H_{11}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 87° bis 88° (ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* 61, 1112).

[4-Nitro- β -phenäthyl]-benzoat $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 105,5° (FERBER, *B.* 62, 189). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

5-Chlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5-Chlor-vic.-o-xyleneols $C_{15}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_2)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 88° (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* 123, 2971).

6-Chlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 4-Chlor-vic.-o-xyleneols $C_{15}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_2)_2$. Tafeln (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102° (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* 123, 2971).

4.5-Dichlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5.6-Dichlor-vic.-o-xyenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 133° (HINKEL, AYLING, BEVAN, Soc. 1928, 2533).

4.6(oder 5.6)-Dichlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 4.5(oder 4.6)-Dichlor-vic.-o-xyenols (vgl. E II 6, 454) $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 129° (HINKEL, Soc. 125, 1851, 1854). Fast unlöslich in Alkohol.

4.5.6-Trichlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 4.5.6-Trichlor-vic.-o-xyenols $C_{15}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 128—129° (HINKEL, COLLINS, AYLING, Soc. 128, 2971).

3-Chlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2-Chlor-asyymm.-o-xyenols $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 87° (HINKEL, AYLING, BEVAN, Soc. 1928, 2531).

5-Chlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 6-Chlor-asyymm.-o-xyenols $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Rhomben (aus Alkohol). F: 43° (HINKEL, COLLINS, AYLING, Soc. 128, 2973). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Chlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5-Chlor-asyymm.-o-xyenols $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 42° (HINKEL, Soc. 125, 1853).

3.5-Dichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2.6-Dichlor-asyymm.-o-xyenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 89° (HINKEL, AYLING, BEVAN, Soc. 1928, 2532).

3.6-Dichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2.5-Dichlor-asyymm.-o-xyenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 124° (HINKEL, AYLING, BEVAN, Soc. 1928, 2533).

5.6-Dichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5.6-Dichlor-asyymm.-o-xyenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97,5° (HINKEL, AYLING, BEVAN, Soc. 1928, 2533).

3.5.6-Trichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2.5.6-Trichlor-asyymm.-o-xyenols $C_{15}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (HINKEL, Soc. 125, 1853).

4-Benzoyloxy-m-xylol, [2.4-Dimethyl-phenyl]-benzoat, asyymm.-m-Xylenylbenzoat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (H 122). Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 38—39° (MEISENHEIMER, HANSEN, WÄCHTEROWITZ, J. pr. [2] 119, 341, 37—38° (PALFRAY, DUBOC, C. r. 186, 1480). Kp₁₂: 186—188° (MEI., H., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzophenon und wenig 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzophenon (MEI., H., W.; v. AUWERS, MAUSS, B. 61, 1504).

5-Brom-4-benzoyloxy-m-xylol, Benzoat des 6-Brom-asyymm.-m-xyenols $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 54° (PALFRAY, DUBOC, C. r. 185, 1481). Kp₁₅: 216° (korr.). Leicht löslich in Alkohol.

3.5.6-Trichlor-2-benzoyloxy-p-xylol, Benzoat des 3.4.6-Trichlor-p-xyenols $C_{15}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(CH_3)_2$. Krystalle. F: 101° (BUREŠ, RUBEŠ, Č. čsl. Léčár. 8, 258; Č. 1929 I, 507). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther und Benzol.

3-Nitro-2-benzoyloxy-p-xylol, Benzoat des 6-Nitro-p-xyenols $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. B. Durch Benzoylierung von 3-Nitro-2-oxy-p-xylol (E I 6, 246) (v. AUWERS, SCHORNSTEIN, Fortsch. Ch. Phys. 18, Nr. 2, S. 41; C. 1924 II, 2269). — Krystalle (aus Benzin). F: 79—80°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure 4.7-Dimethyl-2-phenyl-benzoxazol (Syst. Nr. 4199).

[α-Phenyl-propyl]-benzoat, Benzoat des di-Äthylphenylcarbinols $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von 1 Mol Benzaldehyd auf 1 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte und 1-stdg. Kochen des Reaktionsprodukts mit 1 Mol Benzoylchlorid; Ausbeute ca. 50% (RHEINBOLDT, ROLEFF, J. pr. [2] 109, 190). — Kp₁₂: 183,5—184,5°. — Gibt bei der Verseifung Benzoesäure und Äthylphenylcarbinol.

3.3.3-Trichlor-2-benzoyloxy-1-phenyl-propan, Benzoat des Trichlormethyl-benzyl-carbinols $C_{18}H_{15}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kp₈₈₀: 210—211° (HOWARD, Am. Soc. 48, 775).

[γ-Phenyl-propyl]-benzoat, Hydrocinnamylbenzoat $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$. Kp₁₂: 205—206° (v. BRAUN, KOCHENDORFER, B. 56, 2175). — Über Geschwindigkeit der Verseifung vgl. KINDLER, Ar. 1929, 546.

Benzoessäure-[4-Isopropyl-phenylester], [4-Isopropyl-phenyl]-benzoat, Cumenolbenzoat, Australolbenzoat $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 122). F: 71,5° (EARL, TRIKOUJ,

J. Pr. Soc. N. S. Wales 59, 301; *C.* 1927 II, 808), 73—74° (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* 61, 179; *C.* 1929 I, 948).

[β -Phenyl-propyl]-benzoat, Benzoat des Hydratropaalkohols $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 69). $K_{P_{20}}$: 198—200° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 283).

6-Benzoyloxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, [2-Methyl-4-äthyl-phenyl]-benzoat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 47—49° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* 460, 272).

2-Benzoyloxy-mesitylen, Mesitylbenzoat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 61,5—62,5° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* 464, 306).

4-Benzoyloxy-1-sek.-butyl-benzol, [4-sek.-Butyl-phenyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Fast farbloses viscoses Öl (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 117, 123).

1-Benzoyloxy-2-phenyl-butan, [β -Phenyl-butyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Sirupöse Flüssigkeit. $K_{P_{16}}$: 202—203° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 284). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Benzoyloxy-1-tert.-butyl-benzol, [4-tert.-Butyl-phenyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$ (H 122). F: 80—81° (HENRY, SHARP, *Soc.* 1926, 2434).

1-Benzoyloxy-2-methyl-2-phenyl-propan, [β -Phenyl-isobutyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. F: 37,5° (DARZENS, LEVY, *C. r.* 189, 1289).

Benzoessäure-carvacrylester, Carvacrylbenzoat $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 123). $K_{P_{14}}$: 191° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 82). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° 4-Oxy-3-methyl-benzophenon (R., SCH.; vgl. JOHN, BEETZ, *J. pr.* [2] 149 [1937], 168).

Benzoessäure-thymylester, Thymylbenzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 123). Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2002. — Liefert bei 5-stdg. Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 82).

[4.6-Dibrom-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2.4-Dibrom-thymols $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 123). Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90° (JOST, RICHTER, *B.* 56, 121).

[4-Isopropyl-benzyl]-benzoat, Cuminylbenzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. $K_{P_{20,5}}$: 220°; D_4^{20} : 1,076; n_D^{20} : 1,555 (BERT, *Bl.* [4] 87, 1582).

1-Benzoyloxy-2-methyl-2-phenyl-butan, Benzoat des 2-Methyl-2-phenyl-butanols-(1) $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 46° (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 23). $K_{P_{12}}$: 202—204°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Petroläther, etwas schwerer in Alkohol.

4-Benzoyloxy-2-methyl-3-phenyl-butan, Benzoat des 2-Methyl-3-phenyl-butanols-(4) $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. Viscoses Öl. $K_{P_{22}}$: 212° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 287). Löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Benzoyloxy-1-methyl-3.5-diäthyl-benzol, [4-Methyl-2.6-diäthyl-phenyl]-benzoat $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 103—103,5° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* 460, 268). Im allgemeinen leicht löslich.

1-Benzoyloxy-2-äthyl-2-phenyl-butan, Benzoat des 2-Äthyl-2-phenyl-butanols-(1) $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$. Viscose Flüssigkeit. $K_{P_{18}}$: 210° (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 20).

Dihydrocholesterin-benzoat, β -Cholestanol-benzoat $C_{34}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{47}$ und isomere Verbindungen (z. B. Koprosterin-benzoat, Epikoprosterin-benzoat) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Ergostanol-benzoat $C_{36}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{49}$, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Benzoessäurecinnamyloester, Cinnamylbenzoat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. V. Über Vorkommen in der Siam-Benzoë vgl. LUDY, *Ar.* 281 [1893], 466; REINITZER, *Ar.* 1926, 132, 133. — B. Aus Zimtalkohol und Benzoylchlorid in Pyridin (RUPE, MÜLLER, *Helv.* 4, 845). Beim Erhitzen von α -Phenyl-trimethylenglykol-dibenzoat im Vakuum auf 150—160° (RU., M.). — Aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Öl. $K_{P_{13}}$: 209° (RU., M.).

[α -Phenyl-allyl]-benzoat, Benzoat des Vinylphenylcarbinols $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CH_2$. Schwach aromatisch riechendes Öl. $K_{P_{11}}$: 182° (RUPE, MÜLLER, *Helv.* 4, 846).

5-Benzoyloxy-hydrinden $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$. Blättchen (aus Alkohol).

F: 106—107° (BORSCHÉ, JOHN, *B.* 57, 659).

6-Benzoyloxy-tetralin, Tetralyl-(6)-benzoat $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_8 < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} >$. Prismen (aus Alkohol). F: 96° (SCHROETER, *A.* 426, 121; HÜCKEL, *A.* 451, 121). Kp_{10} : 220—222° (SCH.). — Liefert bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr Dekalin und in geringerer Menge das (durch Verseifung nachgewiesene) Hexahydrobenzoat des cis- β -Dekalols I (H.). Schwer verseifbar (SCH.).

3-Benzoyloxy-1-phenyl-cyclohexan, [3-Phenyl-cyclohexyl]-benzoat $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol oder Methanol). F: 68° (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* 117, 1388). Bei Siedetemperatur leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Benzoyloxy-1-cyclohexyl-benzol, [4-Cyclohexyl-phenyl]-benzoat $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{11}$. Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). F: 114—114,5° (BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* 49, 2100), 118,5° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 734).

Benzoat des Isobutyl - styryl - carbinols $C_{20}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} >$. Prismen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 59—60° (HESS, WUSTROW, *A.* 437, 268).

Benzoat des 4-[4-Methyl-cyclohexyl]-phenols $C_{20}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 87° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 735).

Cholesterin-benzoat $C_{36}H_{50}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{45}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Pseudocholesterin-benzoat $C_{34}H_{50}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{45}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

α -Ergosterol-benzoat $C_{36}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{28}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

x-Dibrom-5-benzoyloxy-inden $C_{16}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5Br_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 139° (BORSCHÉ, JOHN, *B.* 57, 660).

9-Benzoyloxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, ar. Oktahydroanthranylbenzoat $C_{21}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_{17}$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 129° (SKITA, *B.* 58, 2693), 128° (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 2678). Sehr schwer löslich in Alkohol (v. B., B.).

Stigmasterin-benzoat $C_{36}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

α -Amyrin-benzoat, α -Amyrenol-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$ (H 124). *B.* Neben β -Amyrin-benzoat beim Erhitzen von rohem Amyrin mit Benzoylchlorid auf 130° (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 260; vgl. VESTERBERG, *B.* 23 [1890], 3189) oder mit Benzoesäureanhydrid auf 150° (Ro., *M.* 47, 441); Trennung von β -Amyrin-benzoat erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, Essigester oder Chloroform + Alkohol (Z., F., Ro., *M.* 41, 260, 262). — Prismen (aus Alkohol); rhombisch (SCHULZ, *M.* 41, 268). Krystalle mit $1C_{10}H_8O_2$ (aus Essigester) (Z., F., Ro.). $[\alpha]_D^{20} = +96,4^{(1)}$ (Chloroform; $p = 1,3$) (Z., F., Ro.); $[\alpha]_D^{25} = +87,3^{(2)}$ (Benzol; $c = 5,5$) (RUZICKA, Mitarb., *A.* 471, 30). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester, ziemlich schwer in siedendem Alkohol (Z., F., Ro.). Thermische Analyse des Systems mit β -Amyrin-benzoat (Eutektikum bei ca. 176° und ca. 77% α -Amyrin-benzoat); DISCHENDORFER, *M.* 46, 407. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit citronengelber Farbe und grüner Fluoreszenz (Z., F., Ro.). — Zerfällt bei der Destillation über erhitzte Kupferspäne im Kohlendioxidstrom in Benzoesäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$, der mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein Dibromid $C_{30}H_{48}Br_2$ (Nadeln aus Essigester; F: 259—260°) gibt (Z., *M.* 42, 441). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig Oxy- α -amyrin-benzoat (S. 135) (ROLLETT, SCHMIDT, *M.* 45, 521). Liefert mit Brom in Eisessig Brom- α -amyrin-benzoat (Z., F., Ro.).

Brom- α -amyrin-benzoat $C_{37}H_{48}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{48}Br$. *B.* Aus α -Amyrin-benzoat und Brom in Eisessig (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239° (korr.) (SCHMID, LUDWIG, *M.* 48, 581). Löslich in Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Petroläther und siedendem Eisessig; löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit brauner Farbe und schwacher grüner Fluoreszenz (Z., F., R.).

β -Amyrin-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$ (H 125). *B.* s. o. bei α -Amyrin-benzoat. — Krystalle (aus Petroläther, Chloroform + Alkohol oder Schwefelkohlenstoff + Alkohol). Monoklin (SCHULZ, *M.* 41, 264). F: 229—230° (unkorr.) (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 264), 231° (korr.) (SCHMID, LUDWIG, *M.* 48, 581), 232—234° (VESTERBERG, WESTERLIND, *A.* 428, 250). $[\alpha]_D^{20} = +100,2^{(2)}$ (Chloroform; $p = 1,3$) (Z., F., R.). Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Methanol, Alkohol und Aceton (Z., F., R.). Thermische Analyse des Systems mit α -Amyrin-benzoat (Eutektikum bei ca. 176° und ca. 23%

¹⁾ Aus den im Original angegebenen Daten berechnet.

β -Amyrin-benzoat: DISCHENDORFER, *M.* 46, 407. — Bei der Destillation über erhitztes Kupfer im Wasserstoff- oder Kohlendioxidstrom bei 12 mm Druck entstehen geringe Mengen Di- β -amyrinäther (E II 6, 570) (ROLLETT, *M.* 47, 441). Gibt mit Brom je nach den Bedingungen Brom- β -amyrin-benzoat (R., *M.* 47, 442) oder Dibrom- β -amyrin-benzoat (Z., F., R., *M.* 41, 266).

Brom- β -amyrin-benzoat $C_{37}H_{55}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{48}Br$. *B.* Man versetzt eine Lösung von β -Amyrin-benzoat in Eisessig + Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur bis zur bleibenden Braunfärbung mit einer Lösung von Brom in Eisessig (ROLLETT, *M.* 47, 439, 442). — Krystallisiert aus Aceton oder Äther je nach den Bedingungen in wasserfreien Nadeln, in $1 H_2O(?)$ enthaltenden breiten Krystallen, die an der Luft verwittern, oder in sehr wenig Lösungsmittel enthaltenden lanzettförmigen Nadeln, die sich bei 120° trüben. F: 202° (unkorr.); die wasserhaltigen (?) Krystalle schmelzen bei 140 – 150° und werden bei 160 – 170° wieder fest. Leicht löslich in heißem Alkohol und in kaltem Aceton und Essigester, sehr leicht in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach braungelber Farbe.

Dibrom- β -amyrin-benzoat $C_{37}H_{52}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{44}Br_2$. *B.* Aus β -Amyrin-benzoat und überschüssigem Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 266). — Nadeln (aus Aceton). F: 211 – 212° (unkorr.) (Z., F., R.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Bildung eines amorphen Produktes verseift (R., *M.* 43, 413, 415).

Lupeolbenzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$ (H 125 als $C_{38}H_{54}O_2$ formuliert). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Lupeol (E II 6, 571) zitierte Literatur. — F: 260° (ZELLNER, *M.* 47, 667), 265° (ULTÉE, *Bl. Jardin bot. Buil.* [3] 5, 243; *C.* 1923 I, 1191), 272° (korr.) (GOODSON, *Biochem. J.* 15, 127). $[\alpha]_D^{25} = +62,0^\circ$ (Chloroform; $c = 2,5$) (G.).

α -Allolupeol-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. Prismen (aus Aceton). F: 256° (NÖJD, *Ar.* 1927, 385). $[\alpha]_D^{25} = +42,8^\circ$ (Chloroform; $c = 8,4$). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Eisessig.

β -Allolupeol-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 228° (NÖJD, *Ar.* 1927, 387). Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Aceton.

3-Chlor-1-benzoyloxy-naphthalin, [3-Chlor-naphthyl-(1)]-benzoat $C_{17}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7Cl$. Nadeln (aus Ligroin). F: 118 – 119° (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 386).

2,4-Dinitro-1-benzoyloxy-naphthalin, [2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-benzoat $C_{17}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6(NO_2)_2$. *B.* Aus 2,4-Dinitro-naphthol-(1) und Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINKE, KROLLPFEIFFER, *A.* 408 [1915], 311). Bei der Einw. von Benzoesäure auf Glutacondialdehyd-imid-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] (E I 12, 531) in siedendem Alkohol (Z., K.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 174° .

Benzoesäure- β -naphthylester, β -Naphthylbenzoat, Benzonaphthol $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ (H 125; E I 70). *B.* Durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure auf N-Phenyl-benzimino- β -naphthyläther (Syst. Nr. 1611) (CHAPMAN, *Soc.* 1927, 1746). — *Darst.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch aus Benzoesäure und β -Naphthol bei 130° (J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 174). — F: 106 – $106,5^\circ$ (CH.), 108° (HÜCKEL, *A.* 451, 121). Thermische Analyse des Systems mit Salol (Eutektikum bei 34° und 13,1% β -Naphthylbenzoat): ANGELETTI, *Ann. Chim. applic.* 17, 269; *C.* 1927 II, 1571. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin, beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid + Natriumchlorid bei 140 – 150° unter Durchleiten von Sauerstoff 4-Oxy-benzanthron (I. G. Farbenind., D.R.P. 453 280; *Frdl.* 16, 1405). Verhält sich bei der Hydrierung analog Tetralyl-(6)-benzoat (S. 104) (H.). — Ältere Literatur über das physiologische Verhalten: H. STAUB in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 329. — Prüfung auf Reinheit: BÜMMING, *Ar.* 1926, 385; Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 50.

4,6-Dibrom-2-benzoyloxy-naphthalin, [4,6-Dibrom-naphthyl-(2)]-benzoat $C_{17}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Br_2$. *B.* Beim Kochen von 4,6-Dibrom-naphthol-(2) (E II 6, 607) mit Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 374). — Nadeln (aus Benzol). F: 128 – 129° .

6-Benzoyloxy-2-methyl-naphthalin, [6-Methyl-naphthyl-(2)]-benzoat $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128 – 129° (DZIEWONSKI, SCHOENOWNA, WALDMANN, *B.* 58, 1214). Leicht löslich in siedendem Alkohol.

1-Benzoyloxy-2-isopropyl-naphthalin, [2-Isopropyl-naphthyl-(1)]-benzoat $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 121° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 744).

3 (oder 7) -Benzoyloxy-1,6-diisopropyl-naphthalin, [4,7 (oder 3,8) -Diisopropyl-naphthyl-(2)]-benzoat $C_{22}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6(C_3H_7)_2$. Tafeln (aus Ligroin). F: 99° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 750).

Ergosterin-benzoat $C_{35}H_{48}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{28}H_{43}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Benzoat der Enolform des α -Amyrons (α -Amyranons), α -Amyrenol-benzoat $C_{37}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{47}$. B. Durch Erhitzen von α -Amyron (E II 7, 334) mit Benzoylchlorid auf $130-150^\circ$ (ZINKE, M. 42, 443). — Blättchen (aus Alkohol und Eisessig). F: $197-198^\circ$ (unkorr.). Löslich in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigester sowie in heißem Eisessig, Alkohol und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge α -Amyron zurück.

Benzoat der Enolform des Brom- α -amyrons, Brom- α -amyrenol-benzoat $C_{37}H_{52}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{46}Br$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ZINKE, M. 42, 446). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: $226-227^\circ$ (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in Äther und Essigester. Löst sich in Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen mit orange-gelber Farbe.

Benzoat der Enolform des β -Amyrons (β -Amyranons), β -Amyrenol-benzoat $C_{37}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{47}$. B. Beim Erhitzen von β -Amyron (E II 7, 334) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 200° (ROLLETT, M. 43, 417). — Krystalle (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 181° bis 182° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in anderen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit 5%iger alkoholischer Kalilauge β -Amyron zurück.

3.5.4'-Tribrom-2-benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot C_6H_4Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: $132-133^\circ$ (v. AUWERS, WITTIG, J. pr. [2] 108, 103). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

5-Brom-3-benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (HINKEL, HEY, Soc. 1928, 1203, 1839).

4.5-Dibrom-3-benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (HINKEL, HEY, Soc. 1928, 1203, 1840).

4-Benzoyloxy-diphenyl, p-Diphenylbenzoat $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ (H 126). F: $150-151^\circ$ (BLICKE, WEINKAUFF, Am. Soc. 54 [1932], 331; HEY, JACKSON, Soc. 1936, 804; vgl. RAIFORD, COLBERT, Am. Soc. 47, 1456).

Benzoessäure-benzhydylester, Benzhydrylbenzoat $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ (H 126; E I 70). B. Bei der Einw. von Benzoessäureanhydrid auf die Brommagnesiumverbindung des Benzhydrols (E II 6, 632) (GILMAN, SCHULZE, R. 47, 756). — Wird bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol in Benzoessäure und Diphenylmethan gespalten (ROSENMUND, ZETSCHE, B. 54, 2040).

4'-Benzoyloxy-2-methyl-diphenyl $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (KLIEGL, HUBER, B. 58, 1653). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

4'-Benzoyloxy-4-methyl-diphenyl $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Blättchen (aus Eisessig). F: 188° (KLIEGL, HUBER, B. 58, 1653). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Alkohol, Aceton und Ligroin.

α -Benzoyloxy-dibenzyl, Benzoat des dl-Phenylbenzylcarbinols $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das aus Benzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid in Äther erhaltene Reaktionsprodukt (BANÚS, An. Soc. españ. 26, 393; C. 1929 II, 1413). — Nadeln. F: 70° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

4-Benzoyloxy- α -methyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: $82-83^\circ$ (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, Am. Soc. 49, 1367).

2-Benzoyloxy-1.1-diphenyl-äthan, [β , β -Diphenyl-äthyl]-benzoat $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: $90-91^\circ$ (RAMART, AMAGAT, A. ch. [10] 8, 291). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol.

4-Benzoyloxy-3-methyl-diphenylmethan, Benzoat des 4-Benzyl-o-kresols $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (H. MEYER, BERNHAUER, M. 58/54, 736).

9-Benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, Benzoat des 1.2.3.4-Tetrahydro-anthranols-(9) $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_{13}$. F: 142° (v. BRAUN, BAYER, B. 58, 2676). Schwer löslich in Alkohol.

4-Benzoyloxy- α -äthyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[4-benzoyloxy-phenyl]-propan $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: $67-68^\circ$ (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, Am. Soc. 49, 1367).

1-Benzoyloxy-2,2-diphenyl-propan, [β,β -Diphenyl-propyl]-benzoat $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. Körner (aus Äther + Ligroin). F: 94—95° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 293).

3-Benzoyloxy-2-äthyl-1,2-diphenyl-propan, Benzoat des 2-Phenyl-2-benzyl-butanols-(1) $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Viscose Masse. Mischbar mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 25).

3-Benzoyloxy-2-methyl-4,4-diphenyl-butan, Benzoat des Isopropyl-benzhydryl-carbinols $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}(CH_3) \\ \text{CH}(C_6H_5) \end{smallmatrix}$. B. Bei 30-stdg. Erhitzen von Isopropyl-benzhydryl-carbinol mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 190° (DANILOW, *Ж.* 52, 416; *C.* 1923 III, 1017). — Krystallaggregate (aus Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°.

9-Benzoyloxy-fluoren, Fluorenyl-(9)-benzoat $C_{26}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{13}H_9$ (E I 70). B. Aus 9-Oxy-fluoren, Benzoylchlorid und Pyridin in siedendem Benzol (KLEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* 59, 641). — Krystalle (aus Methanol). F: 101—102°.

9-Benzoyloxy-9-methyl-fluoren $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{13}H_8 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173° (WIELAND, CEREZO, *A.* 457, 253). Schwer löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in Benzoesäure und 9-Methylen-fluoren.

3-Benzoyloxy-1,1-diphenyl-propen-(1), [γ,γ -Diphenyl-allyl]-benzoat, Benzoat des γ -Phenyl-zimtalkohols $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 89° bis 90° (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* 55, 3412).

1-[4-Benzoyloxy-phenyl]-hydrinden $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (COURTOT, *C. r.* 187, 662).

3-Benzoyloxy-2-methyl-1,1-diphenyl-propen-(1), Benzoat des β -Methyl- γ -phenyl-zimtalkohols $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Benzin). F: 116° (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* 55, 3413).

9-Benzoyloxy-anthracen, Anthranylbenzoat $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_9$ (H 127). F: 170° bis 172° (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* 123, 389).

10-Chlor-2,7-dibrom-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{11}O_2ClBr_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_6ClBr_2$. Gelbrot. F: 193° (J. SCHMIDT, BÜRKERT, *B.* 60, 1362).

10-Chlor-4-nitro-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_7Cl \cdot NO_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 188—189° (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 367).

10-Chlor-5-nitro-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_7Cl \cdot NO_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 196° (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 367).

10-Chlor-7-nitro-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_7Cl \cdot NO_2$. F: 220° (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 366).

2-Benzoyloxy-1-benzyl-naphthalin, 1-Benzyl-naphthol-(2)-benzoat $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 128 als Benzoesäure- α -benzyl-naphthyl-(2)-ester beschrieben). F: 96,5—97,5° (CLAISEN, *A.* 442, 244; *Z. ang. Ch.* 36, 478).

4-Benzoyloxy-1-benzyl-naphthalin, 1-Benzyl-naphthol-(4)-benzoat $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 127 als Benzoesäure- α -benzyl-naphthyl-(1)-ester beschrieben). F: 103° (DZIEWONSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 275; *C.* 1928 I, 57).

9-Benzoyloxy-1,10-trimethylen-phenanthren $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{17}H_{13}$. B. Aus 9-Oxy-1,10-trimethylen-phenanthren (E II 6, 681; vgl. a. E II 7, 942) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 2684). — F: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

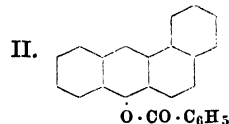
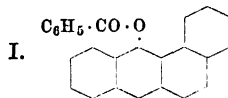
2-Benzoyloxy-3-[α -phenyl-propyl]-1-benzyliden-cyclohexen-(2) $C_{26}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Additionsprodukt aus 1,3-Dibenzyliden-cyclohexanon-(2) und Äthylmagnesiumbromid (MANOLESCO, *C. r.* 172, 1362). — F: 105°. Leicht löslich in Äther und Chloroform. — Gibt bei der Spaltung mit Alkohol oder alkoh. Kalilauge ein zersetzliches Öl.

4-Benzoyloxy-triphenylmethan $C_{30}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 125° (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* 49, 1367).

Benzoesäure-triphenylmethylester, Triphenylmethylbenzoat, Tritylbenzoat $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5)_3$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Kaliumverbindung des Triphenylcarbinols in Benzol (BLICK, *Am. Soc.* 45, 1968). Aus Triphenylchlormethan und Silberbenzoat in Benzol bei 60° (BL., *Am. Soc.* 45, 1969). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform + Petroläther). F: 165—166°.

3-Benzoyloxy-1.2.2-triphenyl-propan, [β,β,γ -Triphenyl-propyl]-benzoat $C_{28}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 182, 1343; *A. ch.* [10] 8, 295).

9-Benzoyloxy-1.2-benzo-anthracen $C_{26}H_{16}O_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. COOK, *Soc.* 1930, 1089, 1094. — B. Durch Erwärmen von 9-Oxy-1.2-benzo-anthracen (E II 7, 476) mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin (BARNETT, MATTHEWS, *Chem. N.* 130, 339; *C.* 1925 II, 562). — Krystalle (aus Toluol). F: 202—203° (B., M.), 201—202° (C.). — Oxydation mit Eisenchlorid in siedendem Eisessig: B., M.



10-Benzoyloxy-1.2-benzo-anthracen $C_{26}H_{16}O_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. COOK, *Soc.* 1930, 1089, 1093. — B. Aus 10-Oxy-1.2-benzo-anthracen (E II 7, 476) und Benzoesäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, MATTHEWS, *Chem. N.* 130, 339; *C.* 1925 II, 562). — Krystalle (aus Toluol). F: 171—172° (B., M.; C.).

β -Benzoyloxy- α,α,β -triphenyl-äthylen, Triphenylvinyl-benzoat $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2$. B. Durch Umsetzung von Diphenylketen mit Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid (GILMAN, HECKERT, *Am. Soc.* 42, 1013). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153°.

1-Benzoyloxy-1.1.3-triphenyl-propin-(2), Benzoat des Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinols $C_{28}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Aus 3-Chlor-1.3.3-triphenyl-propin-(1) (E II 5, 644) und Silberbenzoat in siedendem Benzol (MOUREU, DUFRAISSE, HOUGHTON, *Bl.* [4] 41, 55). — Schmilzt bei 95—100° (M., D., H.). — Gibt beim Erhitzen geringe Mengen Rubren (E II 5, 725) und einen bei 245° schmelzenden Kohlenwasserstoff (ROBIN, *C. r.* 189, 338; vgl. a. M., D., LOTTE, *Bl.* [4] 47 [1930], 221).

2-Benzoyloxy-1.1.2.3.3-pentaphenyl-cyclopentan, [1.2.2.5.5-Pentaphenyl-cyclopentyl]-benzoat $C_{42}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2$. B. Neben wenig 1.1.2.3.3-Pentaphenylcyclopentanol-(2) bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenylbutan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 28). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Nitrobenzol, fast unlöslich in Äther. [H. RICHTER]

Benzoessäureester acyclischer und isocyclischer Polyoxy-Verbindungen.

Benzoessäure- $[\beta$ -oxy-äthylester], $[\beta$ -Oxy-äthyl]-benzoat, Äthylenglykol-monobenzoat $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 70). B. Durch Erhitzen von Natriumbenzoat mit überschüssigem Äthylenchlorhydrin und etwas Diäthylamin auf 130° (CRETCHER, PITTINGER, *Am. Soc.* 47, 2561). Beim Kochen von Äthylenglykol-dibenzoat mit Äthylenglykol und Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform (E. FISCHER, *B.* 53, 1638). — F: 37—38° (BAMBERGER, ELGER, *A.* 475, 298 Anm. 2), 36,5—37,5° (VERKADE, TOLLENAAR, POSTHUMUS, *R.* 61 [1942], 380). Kp_{10} : 154—157° (F.); Kp_{15} : 163—165° (B., E.); Kp_{21} : 173° (C., P.). D_4^{20} : 1,0937 (C., P.). — Bei der Destillation unter Atmosphärendruck entstehen Äthylenglykol-dibenzoat und Äthylenglykol (C., P.). Geht auch beim Kochen mit Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform zum Teil in Äthylenglykol-dibenzoat über (F.). Reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid in siedendem Benzol (B., E., A. 475, 298). — Zur therapeutischen Anwendung (E I 70) vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 322. — Das Phenylurethan schmilzt bei 115° (C., P.).

β' -Chlor- β -benzoyloxy-diäthyläther $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von β,β' -Dichlor-diäthyläther mit Natriumbenzoat und etwas Diäthylamin auf 140°, neben geringen Mengen β,β' -Dibenzoyloxy-diäthyläther (CRETCHER, PITTINGER, *Am. Soc.* 47, 165). — Kp_{25} : 191° (korr.). D_{15}^{20} : 1,1841.

$[\beta$ -Benzoyloxy-äthyl]-vinyl-äther, Äthylenglykol-vinyläther-benzoat $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2$. Dickflüssiges Öl. Kp_3 : 133° (HILL, PIDGEON, *Am. Soc.* 50, 2724). — Wird durch geringe Mengen konz. Säure nicht verändert.

β,β' -Dibenzoyloxy-diäthyläther, Diäthylenglykol-dibenzoat $C_{18}H_{18}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. B. Bei 5-stdg. Erhitzen von β,β' -Dichlor-diäthyläther mit Natriumbenzoat und etwas Diäthylamin auf 200° (CRETCHER, PITTINGER, *Am. Soc.* 47, 165). — Kp_{24} : 279—281° (korr.). D_{15}^{20} : 1,1701.

Benzoat des „Dimethylaminotriäthylenalkohols“ $C_{15}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Dimethylamino-triäthylenalkohol (E II 4, 719) mit Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.*

[4] 41, 1053). — Hydrochlorid $C_{15}H_{23}O_4N + HCl$. Hygroskopisch. Schwer krystallisierbar. — Hydrobromid. Schwer krystallisierbar.

Äthylenglykol-dibenzoat $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 129). *B.* Aus Äthylenglykol-monobenzoat beim Kochen mit Chloroform und Kaliumcarbonat (E. FISCHER, *B.* 58, 1637) oder bei der Destillation unter Atmosphärendruck (CRETOHER, PITTINGER, *Am. Soc.* 47, 2562). — Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol und wenig Kaliumcarbonat Benzoesäure-äthylester, Kaliumbenzoat und sehr wenig Äthylenglykol-monobenzoat; reagiert analog mit siedender Natriummethylat-Lösung (F.). Beim Kochen mit Äthylenglykol und Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform erhält man Äthylenglykol-monobenzoat (F.).

β - Benzoyloxy - β' - dimethylamino - diäthyläther, Benzoat des Dimethylamino-äthylglykols $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Dimethylaminoäthylglykol (E II 4, 719) und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1051). — Schwer löslich in Wasser. Leicht verseifbar. — Hydrochlorid $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). Wirkt anästhetisch.

Hydroxymethylat, Cholin - [β - benzoyloxy - äthyläther] $C_{14}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{14}H_{23}O_4N \cdot Br$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von β -Oxy- β' -dimethylamino-diäthyläther-brommethylat mit Benzoylchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 432803; *C.* 1926 II, 1693; *Frdl.* 15, 1689). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

[β - Benzoyloxy - äthyl] - p - tolyl - sulfid $C_{16}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln. *F.*: 21° (FROMM, KOHN, *B.* 54, 323). *Kp*₁₅: 233°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser.

[β - Benzoyloxy - äthyl] - p - tolyl - sulfoxid $C_{16}H_{16}O_3S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus [β -Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid durch Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder besser durch Behandlung mit Brom in Eisessig oder Ligroin und Hydrolyse des entstandenen [β -Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid-dibromids (s. u.) mit Wasser (FROMM, KOHN, *B.* 54, 324). Beim Erhitzen von [β -Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid-dijodid (s. u.) mit Silberacetat in Eisessig (F., K., *B.* 54, 325). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 106°. — [β -Benzoyloxy-äthyl] - p - tolyl - sulfid - dibromid $C_{16}H_{16}O_2Br_2S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von [β -Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid mit Brom in Eisessig oder Ligroin unter Kühlung (F., K., *B.* 54, 325). Gelbe Krystalle. *F.*: 101° (F., K.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren teilweise. — [β -Benzoyloxy-äthyl] - p - tolyl - sulfid - dijodid $C_{16}H_{16}O_2I_2S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SI_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus [β -Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid beim Kochen mit Jod in Chloroform oder beim Verreiben mit trockenem Jod (F., K.). Weinrote Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 58—70°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen unter Jodabspaltung.

[β - Benzoyloxy - äthyl] - p - tolyl - sulfon, [β - p - Tolylsulfon - äthyl] - benzoat $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 129). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf [β -Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon (FROMM, KOHN, *B.* 54, 324). Neben [β -Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfoxid bei der Oxydation von [β -Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid mit Permanganat und Schwefelsäure in der Kälte (F., K.).

[β - Benzoyloxy - äthyl] - benzyl - sulfon $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β -Oxy-äthyl]-benzyl-sulfid durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge und Oxydation des entstandenen [β -Benzoyloxy-äthyl]-benzyl-sulfids mit 5%iger Permanganat-Lösung in der Kälte (FROMM, JÖRG, *B.* 58, 307). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 114°. Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol 0,1 n-Natronlauge bis zur Lösung [β -Oxy-äthyl]-benzyl-sulfon, beim Kochen mit 0,1 n-Natriumäthylat-Lösung [β -Äthoxy-äthyl]-benzyl-sulfon.

β , β' - Dibenzyloxy - diäthylsulfid, Thiodiglykol - dibenzoat $C_{18}H_{18}O_4S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Thiodiglykol und Benzoylchlorid durch Behandeln mit Natronlauge unter Kühlung (FROMM, KOHN, *B.* 54, 320). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 65°. Löslich in Eisessig, Äther, Ligroin und Chloroform, unlöslich in Wasser.

β , β' - Dibenzyloxy - diäthylsulfoxid $C_{18}H_{18}O_5S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* Aus β , β' -Dibenzyloxy-diäthylsulfid durch Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder durch Behandlung mit Brom in Ligroin und Hydrolyse des entstandenen Dibromids (s. u.) mit Wasser (FROMM, KOHN, *B.* 54, 321). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). *F.*: 83—85°. Löslich in Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform und Acetanhydrid, unlöslich in Wasser. — β , β' -Dibenzyloxy-diäthylsulfid-dibromid $C_{18}H_{18}O_4Br_2S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SBr_2$. *B.* Aus β , β' -Dibenzyloxy-diäthylsulfid und Brom in Ligroin unter Kühlung (F., K.). Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 81°. Zersetzt sich an feuchter Luft langsam. — β , β' -Dibenzyloxy-diäthylsulfid-dijodid $C_{18}H_{18}O_4I_2S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SI_2$. *B.* Aus β , β' -Dibenzyloxy-diäthylsulfid beim Verreiben mit trockenem Jod oder beim Behandeln mit Jod in Ligroin unter Kühlung (F., K.). Dunkelrote Krystalle. Sehr unbeständig.

β,β' -Dibenzoyloxy-diäthylsulfon $C_{18}H_{18}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von β,β' -Dibenzoyloxy-diäthylsulfid mit Permanganat in Essigsäure + Schwefelsäure (FROMM, KOHN, *B.* 54, 321). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.* 95°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Äther.

β,β' -Dibenzoyloxy-diäthylsulfid $C_{16}H_{16}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot S-)_2$. Öl. Zersetzt sich bei der Destillation (FROMM, JÖRG, *B.* 58, 307).

γ -Jod-propylen glykol- β -methyläther- α -benzoat, 3-Jod-2-methoxy-1-benzoyloxy-propan $C_{11}H_{13}O_5I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot I$. *B.* Beim Kochen von [β -Methoxy- γ -benzoyloxy-propyl]-quecksilberjodid (*S.* 157) mit Jod in Essigester (SCHÖLLER, D.R.P. 420 447; *C.* 1926 I, 2246; *Frdl.* 15, 1451). — Farbloses, dickes Öl. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser.

γ -Jod-propylen glykol-dibenzoat, Glycerin- α -jodhydrin-dibenzoat, 3-Jod-1,2-dibenzoyloxy-propan $C_{17}H_{18}O_6I = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot I$. *B.* Aus Glycerin- α -jodhydrin und Benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* 53, 1632). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). *F.* 56—57°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther.

Benzoessäure- $[\gamma$ -oxy-propylester], $[\gamma$ -Oxy-propyl]-benzoat, Trimethylenglykol-mono-benzoat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid und 1 Mol Chinolin auf 2 Mol Trimethylenglykol anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur, neben wenig Trimethylenglykol-dibenzoat (E. FISCHER, *B.* 53, 1642). — Ziemlich dünnflüssiges Öl. *Kp.*₁₂: 163—164°. *D.*₄¹⁵: 1,140—1,141. Löst sich in kaltem Wasser zu ca. 1%; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in Petroläther.

Trimethylenglykol-[2,4-dinitro-phenyläther]-benzoat $C_{17}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol). *F.* 95° (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 127, 2762). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Trimethylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*H* 129; *E* I 71). *F.* 60—61° (ROJAHN, *B.* 54, 3120).

β -Chlor- β -nitro-trimethylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{14}O_6NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CCl(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). *F.* 114—115° (E. SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* 55, 318).

$[\gamma$ -Benzoyloxy-propyl]-benzyl-sulfid $C_{17}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nicht destillierbares, dickflüssiges Öl (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 621).

Aceton-bis- $[\gamma$ -benzoyloxy-propylmercaptol] $C_{23}H_{26}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S)_2C(CH_3)_2$. Öl. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 621).

Methyläthylketon-bis- $[\gamma$ -benzoyloxy-propylmercaptol] $C_{24}H_{30}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot C_2H_5$. Grünliches, zähflüssiges Öl. Nicht unzersetzt destillierbar (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 622).

Benzaldehyd-bis- $[\gamma$ -benzoyloxy-propylmercaptol] $C_{27}H_{28}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. Zähflüssiges Öl. Nicht destillierbar (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 622).

γ,γ' -Dibenzoyloxy-dipropyldisulfid $C_{20}H_{22}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S-)_2$. Dickflüssiges Öl (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 620).

Tetramethylenglykol-äthyläther-benzoat, 1-Äthoxy-4-benzoyloxy-butan $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *F.* 118° (DEWAELE, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 302; *C.* 1927 I, 55).

Pentandiol-(1,3)-benzoat-(1), 3-Oxy-1-benzoyloxy-pentan, Äthyl- $[\beta$ -benzoyloxy-äthyl]-carbinol $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-carbinol mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid auf 180° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 27, 554). — *Kp.*₁₁: 171°; *Kp.*₂₀: 181°. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid in Pyridin anfangs bei 0°, dann auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-benzoyloxy-pentan.

3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2,4)-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_6NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CCl(NO_2) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). *F.* 115—116° (E. SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* 55, 320).

$[\beta$ -Dimethylamino-äthyl]- $[\beta$ -benzoyloxy- β -methyl-butyl]-äther $C_{18}H_{22}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{18}H_{25}O_3N \cdot HCl$. *B.* Aus $[\beta$ -Dimethylamino-äthyl]- β -oxy- β -methyl-butyl-äther und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1056). Durchsichtige Masse aus Alkohol + Äther. Wirkt anästhetisch.

2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3)-dibenzoat, β,β -Dimethyl-trimethylenglykol-dibenzoat $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*H* 129). Nadeln (aus Alkohol). *F.* 52° bis 54° (BINCHER, HESS, *B.* 61, 541).

Heptandiol-(2,5)-benzoat-(2), 6-Benzoyloxy-heptanol-(3), Äthyl- $[\gamma$ -benzoyloxy-butyl]-carbinol $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von γ -Ben-

zoyloxy-n-valeraldehyd auf überschüssiges Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung, neben Diäthyl-phenyl-carbinol (HELPERICH, FRIES, *B.* 58, 1249). — Flüssigkeit. K_{p3-4} : 133—136°.

Cyclopentan-cis-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2$. Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F : 46,5—47,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 289). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2240,9 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclopentan-trans-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F : 62,2—63,2° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 289, 290). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2239,0 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclohexan-cis-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ (H 130 als Cyclohexan-trans-diol-1.2-dibenzoat bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. BEDOS, *C. r.* 183, 751. — Nadeln (aus Alkohol). F : 62,6—63,6° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 292). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2390,7 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclohexan-trans-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ (H 130 als Cyclohexan-cis-diol-1.2-dibenzoat bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. BEDOS, *C. r.* 183, 751. — *B.* Aus Cyclohexenoxyd durch 24-stdg. Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid im Rohr auf ca. 160° oder durch 24-stdg. Erhitzen mit Benzoesäure im Rohr auf ca. 150° und Behandlung des entstandenen Monobenzoats mit Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (*B.*). — F : 93° (unkorr.) (KENDALL, OSTERBERG, *Am. Soc.* 49, 2058), 93—93,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 293). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2386,9 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclohexan-cis-diol-(1.3)-dibenzoat, cis-Resorcit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. F : 65,5° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 189, 189; 190 [1930], 190; *R., A. ch.* [10] 14 [1930], 479).

Cyclohexan-trans-diol-(1.3)-dibenzoat, trans-Resorcit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. F : 123,5° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 190 [1930], 190).

trans-Chinit-monobenzoat (?) $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot OH (?)$. *B.* In geringer Menge bei der Verseifung von trans-Chinit-dibenzoat mit 1 Mol 1n-Kalilauge in Alkohol bei 50—55° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *Bl.* [4] 45, 862; *R., A. ch.* [10] 14 [1930], 533). — Krystalle. F : 58°.

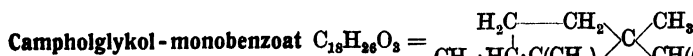
cis-Chinit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von cis-Chinit mit Benzoylchlorid in Chloroform + Pyridin unter Kühlung (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 186, 1008; *Bl.* [4] 45, 861; *R., A. ch.* [10] 14 [1930], 531, 532). — Krystalle (aus Äther). F : 127° (*R.*).

trans-Chinit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der cis-Form (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 186, 1008; *Bl.* [4] 45, 861; *R., A. ch.* [10] 14 [1930], 532). — F : 151°.

1-Methyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{21}H_{22}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. F : 101,8—102,6° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 293). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2543,2 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Benzoat des 1-[4-Methoxy-cyclohexyl]-butanols-(3) $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot O \cdot CH_3$. $K_{p0,25}$: 151°; K_{p0} : 207° (FAILLÉB, *A. ch.* [10] 4, 436, 442). D_{20}^{25} : 1,0506. n_D^{25} : 1,518.

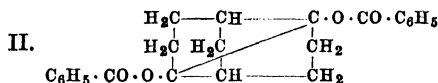
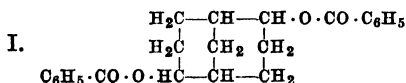
Dibenzoat des Homocampfersäureglykols (vgl. E II 6, 756) $C_{25}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. F : 104—105° (PALFRAY, *C. r.* 174, 1237; *A. ch.* [9] 20, 339). K_{p2} : 276—277°. $[\alpha]_D^{25}$: +34,7° (absol. Alkohol; $c = 9$).



B. Beim Behandeln von Campholglykol (E II 6, 757) mit Benzoylchlorid und Pyridin, zuletzt auf dem Wasserbad (RUFE, PERRET, *Helv.* 9, 103). — K_{p12} : 198—199° (unter geringer Zersetzung).

2.5-Bis-benzoyloxymethyl-hexadien-(1.5) $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt. — B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Tribenzoat des „Nitroisobutylglycerins“ (S. 122) (KLEINFELLER, *B.* 62, 1597). — Gelbes Öl. K_p : 220°. — Gibt mit Brom in Chloroform ein nicht krystallisiert erhaltenes Tetrabromid, das sich bei der Vakuumdestillation zersetzt.

Bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(2.6)-dibenzoat $C_{23}H_{24}O_4$, Formel I. Blättchen (aus Alkohol). F: 96—97° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 104, 186).



2.6-Methylen-bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.5)-dibenzoat, Tricyclononandiol-dibenzoat $C_{23}H_{22}O_4$, Formel II. Nadeln (aus Äther). F: 153—154° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 104, 193).

Brenzcatechin-methyläther-benzoat, **Guajacolbenzoat** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 130). *Darst.* Durch Zufügen der berechneten Menge Phosphoroxchlorid zu einem auf 110—115° erhitzten Gemisch von Guajacol und Benzoesäure (J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 214). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58° (KELLER, BERNHARD, *Ar.* 1925, 417). — Liefert mit Silbernitrat und Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzoat (OXFORD, *Soc.* 1926, 2007 Anm. 1). Gibt mit 6-Methoxy-o-tolylsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 4'-Oxy-6,3'-dimethoxy-2-methyl-benzophenon (?) (MANIWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 515, S. 5; *C.* 1925 I, 2375). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 331.

Brenzcatechin-β-phenäthyläther-benzoat $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Rötliche Nadeln (aus Ligroin). F: 78—79° (SIEGLITZ, KOCH, *B.* 58, 81).

Äthylenglykol-phenyläther-[2-benzoyloxy-phenyläther] $C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 60—61° (KOH, SAFRIN, *M.* 43, 562).

Trimethylenglykol-phenyläther-[2-benzoyloxy-phenyläther] $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 60—61° (KOH, SAFRIN, *M.* 43, 565).

Trimethylenglykol-bis-[2-benzoyloxy-phenyläther] $C_{26}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91—93° (KOH, WILHELM, *M.* 48, 555).

Brenzcatechin-acetat-benzoat $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther + Aceton). F: 78° (GREEN, *Soc.* 1927, 502). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

Brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$ (H 130). B. Aus Brenzcatechin und Benzoylchlorid in Gegenwart von wenig Zinn(IV)-chlorid (REIHLEN, D.R.P. 463518; *C.* 1929 I, 223v; *Frdl.* 16, 405). — F: 86°.

4-Brom-brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_4Br = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3Br$. Stäbchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 111° (ROSENMUND, KUHNEN, *B.* 56, 1269). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff.

3.4-Dibrom-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzoat, **3.4-Dibrom-guajacol-benzoat** $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 114° (BUREŠ, SOUČEK, *C.* 1929 I, 1099). Leicht löslich in Methanol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzoat, **6-Nitro-guajacol-benzoat** $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt der H 131 als 3(?)-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzoat beschriebenen Verbindung zu (OXFORD, *Soc.* 1926, 2007 Anm. 1). — B. Durch Eintragen von fein gepulvertem Silbernitrat in eine Lösung von Guajacolbenzoat und Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß und guter Kühlung (O.). — F: 88—89°. Schwer löslich in kaltem Methanol.

3.4 - Dinitro - brenzcatechin - 2 - methyläther - 1 - benzoat, 5.6 - Dinitro - guajacol - benzoat $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 132—133° (OXFORD, Soc. 1926, 2009). Ziemlich leicht löslich in kaltem Methanol.

3.4.5 - Trinitro - brenzcatechin - 1 - methyläther - 2 - benzoat, 3.4.5 - Trinitro - guajacol - benzoat $C_{14}H_8O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146° (KOH, LÖFF, M. 46, 613), 140—143° (OXFORD, Soc. 1926, 2011).

3.4.6 - Trinitro - brenzcatechin - 2 - methyläther - 1 - benzoat, 3.5.6 - Trinitro - guajacol - benzoat $C_{14}H_8O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147° (OXFORD, Soc. 1926, 2010). Löslich in kaltem Alkohol.

4 - Chlor - 2 - benzoyloxy - 1 - methylmercapto - benzol, 4 - Chlor - 1 - thio - brenzcatechin - 1 - methyläther - 2 - benzoat $C_{14}H_{11}O_2ClS = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot S \cdot CH_3$. Blättchen (aus Petroläther). F: 72° (BRAND, GROEBE, J. pr. [2] 108, 12).

Resorcin-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 131; E I 72). B. Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-[3-oxy-phenyl]-äther (Syst. Nr. 1611) mit Salzsäure auf dem Wasserbad (CHAPMAN, Soc. 121, 1680). — Liefert beim Kochen mit wenig Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform Resorcindibenzoat und Resorcin (E. FISCHER, B. 53, 1639). Gibt mit Jodmonochlorid in kaltem Eisessig 4-Jod-resorcin-1-benzoat (NICOLET, SAMPEY, Am. Soc. 49, 1798).

Resorcin-isoamyläther-benzoat $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}$. F: 27° (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, A. 462, 288).

Äthylenglykol - bis - [3 - benzoyloxy - phenyläther] $C_{26}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116° (KOH, WILHELM, M. 43, 549). Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Trimethylenglykol - bis - [3 - benzoyloxy - phenyläther] $C_{29}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (KOH, WILHELM, M. 43, 551).

Resorcindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_4$ (H 131; E I 72). B. Durch Umsetzung von Resorcin mit Benzoylchlorid in kalter Sodalösung oder Natronlauge oder in Gegenwart von frisch gefälltem Calciumcarbonat in der Wärme (BUCHERER, HOFFMANN, J. pr. [2] 121, 115). Durch Behandeln von Resorcin mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid in verd. Natronlauge, anfangs unter Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, B. 57, 1005). — Liefert beim Erwärmen mit Resorcin und Kaliumcarbonat in Äther + Chloroform in Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad Resorcinmonobenzoat (E. FISCHER, B. 53, 1639).

4 - Jod-resorcin-1-benzoat $C_{13}H_9O_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot OH$. B. Durch Einw. von Jodmonochlorid auf Resorcinmonobenzoat in kaltem Eisessig (NICOLET, SAMPEY, Am. Soc. 49, 1798). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 153—155°. — Bei 1-stdg. Kochen mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure in Eisessig werden ca. 20% des Jods abgespalten.

4.6 - Dijod-resorcin-dibenzoat $C_{20}H_{12}O_4I_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_2I_2$. Zersetzt sich bei 195° bis 200° (NICOLET, SAMPEY, Am. Soc. 49, 1798). — Bei 1-stdg. Kochen mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure in Eisessig werden 2,5—2,7% des Jods abgespalten.

Hydrochinon-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (H 132; E I 73). Darstellung durch Umsetzung von Hydrochinon mit 1 Mol Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung: KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, Helv. 4, 943; in Sodalösung (vgl. H 132): HAHN, STENNER, H. 181, 93. — F: 163—164° (Zers.) (K., S., M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser (K., S., M.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Äther (BIGIARI, DE BENEDETTI, G. 54, 363 Anm. 6), mit konz. Salpetersäure in Eisessig in der Kälte oder mit überschüssigem Isoamylnitrit bei Zimmertemperatur (K., S., M.) 2-Nitrohydrochinon-4-benzoat.

Hydrochinon-methyläther-benzoat $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 87° (IRVINE, SMITH, Soc. 1927, 75). — Beim Kochen mit 1,2 Mol Brom in wasserfreier Ameisensäure oder bei Gegenwart von Eisen in Eisessig entsteht 2-Brom-hydrochinon-1-methyläther-4-benzoat.

Hydrochinon-allyläther-benzoat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. B. Beim Schütteln von Hydrochinonmonobenzoat mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in trockenem Aceton (HAHN, STENNER, H. 181, 93). — Blättchen (aus Petroläther). F: 71—72°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Methanol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 280° 2-Allyl-hydrochinon-dibenzoat und ein Gemisch von nicht näher beschriebenen 2-Allyl-hydrochinon und 2-Allyl-hydrochinon-monobenzoat. Wird beim Kochen mit 2n-Natronlauge nicht verändert, beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge verseift.

Hydrochinon-p-tolyläther-benzoat, 4'-Benzoyloxy-4-methyl-diphenyläther $C_{20}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 75,5—76,5° (HARINGTON, *Biochem. J.* 20, 306).

Äthylenglykol-phenyläther-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 126° (KOH, BENZGER, *A.* 433, 309).

Äthylenglykol-bis-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{28}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 186° (KOH, WILHELM, *M.* 43, 551), 190° (WALTER, *B.* 58, 2306). Über ein krystallin-flüssig schmelzendes Gemisch mit Äthylenglykol-bis-[4-anisoyloxy-phenyläther] vgl. WÄ.

Trimethylenglykol-phenyläther-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 88—89° (KOH, BENZGER, *A.* 433, 312).

Trimethylenglykol-bis-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{29}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139° (KOH, WILHELM, *M.* 43, 552).

Hydrochinondibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$ (H 132). Nadeln (aus Toluol). F: 204° (korr.) (BOGERT, HOWELLS, *Am. Soc.* 52 [1930], 846). — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salpetersäure 2.6-Dinitro-hydrochinon-bis-[3(?) -nitro-benzoat] (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 946).

2-Brom-hydrochinon-4-methyläther-1-benzoat $C_{14}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 85° (IRVINE, SMITH, *Soc.* 1927, 74).

2-Brom-hydrochinon-1-methyläther-4-benzoat $C_{14}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von Hydrochinon-methyläther-benzoat mit 1,2 Mol Brom in wasserfreier Ameisensäure oder in Gegenwart von Eisen in Eisessig (IRVINE, SMITH, *Soc.* 1927, 75). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105,5°.

2.5-Dibrom-hydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{12}O_4Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2Br_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 216° (KOH, GUTTMANN, *M.* 45, 578).

3-Chlor-2.6-dibrom-hydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{11}O_4ClBr_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6HClBr_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 165° (korr.) (KOH, ZANDMANN, *M.* 47, 365).

2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ (E I 73). B. Aus Hydrochinon-monobenzoat beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Äther (BIGLAVI, DE BENEDETTI, *G.* 54, 363 Anm. 6), mit konz. Salpetersäure in Eisessig in der Kälte oder mit überschüssigem Isoamylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 943). — Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkalien sind dunkelorange gefärbt und werden beim Erwärmen infolge Hydrolyse violett (K., S., M.). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure je nach den Bedingungen 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat oder 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-[3(?) -nitro-benzoat] (K., S., M.).

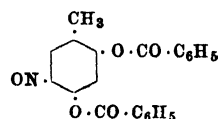
Nitrohydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3(NO_2)$ (H 133; E I 73). B. Beim Behandeln von 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat mit überschüssigem Benzoylchlorid und Soda (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 944). — Liefert mit konz. Salpetersäure bei niedriger Temperatur Nitrohydrochinon-bis-[3(?) -nitro-benzoat].

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat $C_{13}H_7O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$ (E I 73). B. Durch Behandlung von 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat mit etwas mehr als 1 Mol konz. Salpetersäure in Eisessig (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 944). — Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe, die infolge Verseifung bald in Violett umschlägt. — Liefert bei weiterer Nitrierung mit konz. Salpetersäure 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-[3(?) -nitro-benzoat].

4.4'-Dibenzoyloxy-diphenylsulfon $C_{26}H_{18}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4)_2SO_2$. Tafeln (aus Toluol). F: 246° (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] 117, 239), 243° (H. MEYER, *A.* 433, 348).

x-Dibenzoyloxy-diphenylsulfon $C_{26}H_{18}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4)_2SO_2$. B. Aus x-Dioxy-diphenylsulfon (E II 6, 858) und Benzoylchlorid in Natronlauge oder Pyridin (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] 117, 239). — Tafeln (aus Toluol). F: 205°.

5-Nitroso-2.4-dibenzoyloxy-toluol, 5-Nitroso-kresorcin-dibenzoat $C_{21}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 5-Nitroso-2.4-dioxy-toluol (E II 8, 293) in 5%iger Natronlauge (HENRICH, *B.* 55, 3916). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 146° bis 153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge verseift.



4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{28}H_{22}O_6S = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2SO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon (E II 6, 863) und Benzoylchlorid in Natronlauge oder bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* 3, 488). — Krystalle (aus Eisessig). F: 183—184°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Äther. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D:1,51) bei verschiedenen Temperaturen und nachfolgenden Verseifung 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon und 3-Nitro-benzoesäure (R., R., *Helv.* 3, 492).

x-Dinitro-4.4'-dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{28}H_{20}O_{10}N_2S = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Durch Behandeln von x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 243° (E II 6, 863) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* 3, 489). — Krystalle (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 179—180°.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-toluol, Isokreosolbenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 80—81° (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* 1926, 1973).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-toluol, Kreosolbenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ (H 133). F: 70—71° (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* 38, 219; *C.* 1926 II, 2052). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Essigsäure ein Dibromderivat vom Schmelzpunkt 81—82°.

x-Dibrom-3-methoxy-4-benzoyloxy-toluol, x-Dibrom-kreosolbenzoat $C_{15}H_{12}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus x-Dibrom-kreosol (E II 6, 868) und Benzoylchlorid in Pyridin (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* 38, 220; *C.* 1926 II, 2052). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°.

2.5.6-Tribrom-3-methoxy-4-benzoyloxy-toluol, Tribromkreosolbenzoat $C_{15}H_{11}O_3Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Tribromkreosol und Benzoylchlorid in Pyridin (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* 38, 219; *C.* 1926 II, 2052). — Tafeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

2.6-Dinitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-toluol, 2.6-Dinitro-kreosolbenzoat $C_{15}H_{12}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Bläugelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112° (unkorr.) (OBERLIN, *Ar.* 1925, 659). — Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure gespalten.

6.4'-Dibenzoyloxy-3-methyl-diphenylsulfon $C_{27}H_{20}O_6S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol oder Toluol). F: 165° (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] 123, 279).

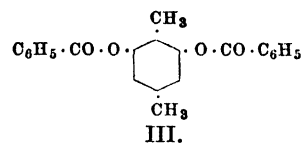
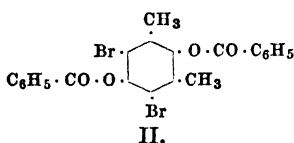
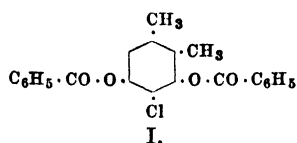
2-Benzoyloxy-benzylalkohol, Saligenin-monobenzoat $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 73). *B.* Ein wahrscheinlich nicht einheitliches Präparat erhielten HART, HIRSCHFELDER (*Am. Soc.* 43, 1691) aus dem Kaliumsalz des Saligenins und Benzoylchlorid in Alkohol — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck unter Abspaltung von Benzoesäure. Physiologisches Verhalten: JENSEN, HIRSCHFELDER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 24, 426; *C.* 1925 I, 2239; vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 223; H. STAUB, ebenda, S. 331.

[2-Benzoyloxy-benzyl]-benzoat, Saligenin-dibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Saligenin und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Pyridin unter Wasserkühlung (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* 43, 1691). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Glycerin und Wasser. — Physiologisches Verhalten: JENSEN, HIRSCHFELDER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 24, 426; *C.* 1925 I, 2239; vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 224; H. STAUB, ebenda, S. 331.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-äthyl-benzol, 5-Äthyl-guajacolbenzoat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 59° (ROCHUSSEN, *J. pr.* [2] 105, 122).

4-Chlor-3.5-dibenzoyloxy-o-xylol $C_{22}H_{17}O_4Cl$, Formel I. Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (HINKEL, *Soc.* 125, 1851).

4.6-Dibrom-2.5-dibenzoyloxy-m-xylol $C_{22}H_{16}O_4Br_2$, Formel II. Nadeln (aus Alkohol + wenig Benzol). F: 253° (KOH, FELDMANN, *M.* 49, 172).



2.6-Dibenzoyloxy-p-xylol, 2.5-Dimethyl-resorcin-dibenzoat, β -Orcin-dibenzoat $C_{22}H_{18}O_4$, Formel III. Schwach rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (PFAU, *Helv.* 9, 664).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-[α,β -dibrom-propyl]-benzol, Benzoat des Isoeugenoldibromids $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. B. Aus Isoeugenolbenzoat und Brom in Chloroform (RASTELLI, *G.* 52 II, 129). — Schuppen (aus Alkohol). F: 113°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in anderen organischen Lösungsmitteln.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-[α,β -dijod-propyl]-benzol, Benzoat des Isoeugenoldijodids $C_{17}H_{16}O_3I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHI \cdot CHI \cdot CH_3$. B. Durch Behandlung von Isoeugenolbenzoat mit Jod und Quecksilber(II)-chlorid in Äther (RASTELLI, *G.* 52 II, 130). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85—86°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ziemlich unbeständig.

1-Oxy-3-benzoyloxy-1-phenyl-propan, [γ -Oxy- γ -phenyl-propyl]-benzoat, α -Phenyl-trimethylenglykol- α' -benzoat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von [β -Chlor-äthyl]-phenyl-carbinol mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid auf 180° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 27, 557). — Kp_{12} : 230°.

1.3-Dibenzoyloxy-1-phenyl-propan, α -Phenyl-trimethylenglykol-dibenzoat $C_{23}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus α -Phenyl-trimethylenglykol und Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, H. MÜLLER, *Helv.* 4, 844). — Nadeln (aus Ligroin). F: 51°. — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160° in Cinnamylbenzoat und Benzoesäure.

3-Oxy-2-benzoyloxy-1-phenyl-propan, [β' -Oxy- β -phenyl-isopropyl]-benzoat, α -Benzyl-äthylenglykol- α -benzoat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. In geringer Menge beim Erhitzen von Chlormethyl-benzyl-carbinol mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid auf 180° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 27, 556). — Kp_{15} : 220—225°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Dimethylamin Dimethylaminomethyl-benzyl-carbinol-benzoat und eine bei 220° (20 mm) siedende Base.

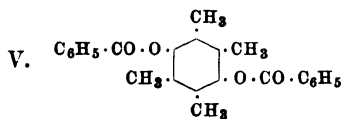
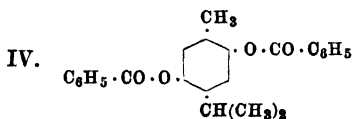
x-Dibenzoyloxy-1-isopropyl-benzol, x-Dibenzoyloxy-cumol $C_{23}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Benzoylierung von x-Dioxy-1-isopropyl-benzol (E II 6, 896) (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 726). — Schuppen (aus Alkohol). F: 114—115°.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-butyl-benzol, 5-Butyl-guaiacol-benzoat, Dihydrohomoeugenol-benzoat $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus 4-Oxy-3-methoxy-1-butyl-benzol (E II 6, 898) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 122; *C.* 1925 II, 1745). Durch Hydrierung von 3-Methoxy-4-benzoyloxy-1- β -butenyl-benzol bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Methanol (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 105). — Krystalle (aus Alkohol), F: 92,5—93° (N., H.); Nadeln, F: 84—85° (M., M.).

2-Methoxy-1-[γ -benzoyloxy-butyl]-benzol, Benzoat des 1-[2-Methoxy-phenyl]-butanols-(3) $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Kp_9 : 212°; $Kp_{0,3}$: 163° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 416). D^{20}_4 : 1,0995. n^{20}_D : 1,5500.

4-Methoxy-1-[γ -benzoyloxy-butyl]-benzol, Benzoat des 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanols-(3) $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. $Kp_{0,3}$: 172° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 429). — D^{20}_4 : 1,080. n^{20}_D : 1,5427.

2.5-Dibenzoyloxy-p-cymol, Thymohydrochinon-dibenzoat $C_{24}H_{22}O_4$, Formel IV. Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142° (SHERK, *Am. J. Pharm.* 98, 124; *C.* 1921 III, 218). Unlöslich in 5%iger Natronlauge.



3.6-Dibenzoyloxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, Durohydrochinon-dibenzoat $C_{24}H_{22}O_4$, Formel V. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 259—260° (SMITH, CRAWFORD, *Am. Soc.* 50, 882).

α,α -Diäthyl- α' -phenyl-äthylenglykol- α' -benzoat $C_{15}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. B. Aus Diäthyl-[α -benzamino-benzyl]-carbinol durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure oder von siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Behandeln des entstandenen Diäthyl-[α -amino-benzyl]-carbinol-benzoats mit Natriumnitrit in saurer Lösung (BETZIECHE, *H.* 146, 237, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. — Ist gegen Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in Eisessig, außerordentlich beständig.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-styrol, 5-Vinyl-guaiacol-benzoat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH_2$. Krystalle. F: 67,5° (FROMM, *A.* 456, 172). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Benzoyloxy- β -phenylsulfon-styrol, Phenyl-[2-benzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{21}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 135° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 171).

2-Benzoyloxy- β -[4-chlor-phenylsulfon]-styrol, [4-Chlor-phenyl]-[2-benzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{21}H_{15}O_4ClS = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 96° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 173).

2-Benzoyloxy- β -p-tolylsulfon-styrol, p-Tolyl-[2-benzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{22}H_{18}O_4S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 98° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 172).

β, β' -Dibenzoyloxy- β, β' -diphenyl-divinyldisulfid, Bis-[β -benzoyloxy-styryl]-disulfid $C_{30}H_{22}O_4S_2 = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot S]_2$. B. Aus Bis-[β -oxy-styryl]-disulfid (E II 8, 98) und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung oder in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Äther (GROTH, *Ark. Kemi* 9, Nr. 1, S. 61; C. 1924 I, 1038). — Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Benzin). F: 168°; die Schmelze ist grünblau. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, sehr schwer in Alkohol, Äther und Petroläther.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (H 135). B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf eine Lösung von Benzoesäure und Isoeugenol in Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; C. 1924 II, 2152). — F: 106° (B., N.), 104° (McKIE, *Soc.* 119, 778). Sublimiert im Vakuum (McKIE). Thermische Analyse des Systems mit Eugenolbenzoat (Eutektikum bei 56,5° und 25,5% Isoeugenolbenzoat): McKIE. — Jodaddition in Tetrachlorkohlenstoff im Licht: WATERMAN, PRIESTER, *R.* 48, 1276.

4-Äthoxy-3-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin-1-äthyläther-2-benzoat $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CH_3$. F: 59° (KAFUKU, *Acta phytoch.* 2, 114; C. 1926 I, 69, 909).

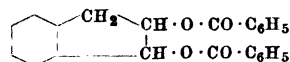
2,3-Dibenzoyloxy-1-allyl-benzol, 3-Allyl-brenzcatechin-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Prismen (aus Petroläther). F: 60–61° (PERKIN, TRIKOJUS, *Soc.* 1927, 1665).

2,5-Dibenzoyloxy-1-allyl-benzol, 2-Allyl-hydrochinon-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Hydrochinon-allyläther-benzoat (S. 113) im Vakuum auf ca. 280° (HAHN, STENNER, *H.* 181, 95). — Krystalle (aus Methanol). F: 107–108°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Alkohol, Methanol und Ligroin. — Gibt beim Ozonisieren in Eisessig bei ca. 80° 2,5-Dibenzoyloxy-phenylessigsäure. Beständig gegen siedende wäßrige Alkalilauge; wird durch warme alkoholische Kalilauge verseift.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (H 135; E I 74). F: 69,5° (ELZE, C. 1928 II, 2198; McKIE, *Soc.* 119, 778). Sublimiert im Vakuum (McKIE). Thermische Analyse des Systems mit Isoeugenolbenzoat (Eutektikum bei 56,5° und 74,5% Eugenolbenzoat): McKIE. — Jodaddition in Tetrachlorkohlenstoff im Licht: WATERMAN, PRIESTER, *R.* 48, 1276.

4-Äthoxy-3-benzoyloxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-1-äthyläther-2-benzoat, Safröeugenolbenzoat $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Kp_6 : 200° (KAFUKU, *Acta phytoch.* 2 [1925], 114). D^{20} : 1,0944. n_D^{20} : 1,5595.

cis-1,2-Dibenzoyloxy-hydrinden, cis-Indandiol-(1,2)-dibenzoat $C_{22}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. Nadeln (aus Alkohol). F: 109,5–110,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 290). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2643,8 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).



trans-1,2-Dibenzoyloxy-hydrinden, trans-Indandiol-(1,2)-dibenzoat $C_{22}H_{18}O_4$, s. obenstehende Formel. Krystalle (aus Alkohol). F: 77,5–78,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 291). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2645,8 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1- β -butenyl-benzol, Homoeugenolbenzoat $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 75–76° (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 105).

trans-1,2-Dibenzoyloxy-tetralin $C_{24}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot C_{10}H_{10}$. F: 137,2–137,8° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 291). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2796,2 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

cis-2,3-Dibenzoyloxy-tetralin $C_{24}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot C_{10}H_{10}$ (H 135 als Dibenzoat des trans-2,3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1,2,3,4) bezeichnet). F: 128,8–129,8° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 291, 292). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2796,1 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

trans-2,3-Dibenzoyloxy-tetralin $C_{24}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_{10}$ (H 135 als Dibenzoat des cis-2,3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) bezeichnet). F: 91,6—92° (VERKADE, Mitarb., A. 477 [1930], 292). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2798,3 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. V., COOPS, HARTMANN, R. 44, 212; KHARASCH, Bur. Stand. J. Res. 2 [1929], 381).

Betulin-dibenzoat, Lupendiol-dibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — B. Beim Kochen von Betulin (E II 6, 937) mit überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin + Benzol (DISCHENDORFER, M. 44, 135). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). Monoklin prismatisch (MACHATSCHKE, M. 44, 135; Z. Kr. 59, 214). F: 181° (D.). Leicht löslich in Essigester, Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, schwerer in Aceton, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol (D.). $[\alpha]_D^{45}$: +43,3° (Chloroform; p = 1,5) (D., GRILLMAYER, M. 47, 249).

Heterobetulin-dibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$ s. E II 6, 943.

Brein-dibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$. B. Durch Erhitzen von Brein (E II 6, 944) mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid auf 150° (ROLLET, M. 53/54, 235). — Nadeln mit $1C_2H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol). F: 209—210° (unkorr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach orangefarben und fluoresciert gelb.

2-Benzoyloxy-1'-mercapto-[1,2'-dinaphthyläther], O-Monobenzoat des Iso- β -naphtholsulfids $C_{27}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$. B. Durch Reduktion von in Benzol gelöstem Dibenzoat des Di-[iso- β -naphtholsulfids] (s. u.) mit Zinkstaub und Salzsäure (D: 1,19) (LESSER, GAD, B. 56, 969). — Gelbliche Prismen (aus Benzin). F: 111° bis 112° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Geht bei der Oxydation mit Jod und Natriumdicarbonat-Lösung in Äther wieder in die Ausgangsverbindung über. Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Äther + Natronlauge 2-Benzoyloxy-1'-benzoylmercapto-[1,2'-dinaphthyläther] (S. 288).

2,2'-Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)-oxy]-[1,1'-dinaphthyldisulfid], Dibenzoat des Di-[iso- β -naphtholsulfids] $C_{54}H_{34}O_6S_2 = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S-]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt. — B. Durch Schütteln von Di-[iso- β -naphtholsulfid] (2,2'-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-oxy]-[1,1'-dinaphthyldisulfid], E II 6, 947) mit Benzoylchlorid und 20%iger Natronlauge in Äther (LESSER, GAD, B. 56, 968). — Gelbe Tafeln mit $1C_6H_6$ (aus Benzol + Benzin). F: 202—203° (korr.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (D: 1,19) das O-Monobenzoat des Iso- β -naphtholsulfids (s. o.).

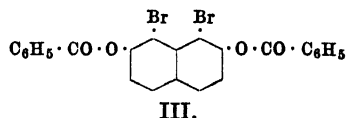
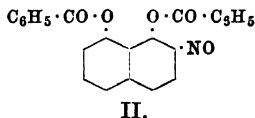
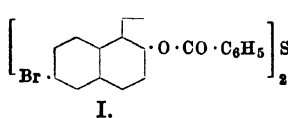
2-Oxy-2'-benzoyloxy-[1,1'-dinaphthylsulfid], Monobenzoat des „beständigen β -Naphtholsulfids“ $C_{27}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. B. Aus „beständigem β -Naphtholsulfid“ (E II 6, 946) und 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin (LESSER, GAD, B. 56, 970). — Tafeln (aus Eisessig). F: 190° (korr.).

2,2'-Dibenzoyloxy-[1,1'-dinaphthylsulfid], Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-sulfid, Dibenzoat des „beständigen β -Naphtholsulfids“ $C_{54}H_{32}O_4S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6)_2S$ (H 135). B. Durch weitere Benzoylierung des Monobenzoats (s. o.) (LESSER, GAD, B. 56, 971). — F: 211°.

6,6'-Dibrom-2,2'-dibenzoyloxy-[1,1'-dinaphthylsulfid] $C_{34}H_{20}O_4Br_2S$, Formel I. B. Aus 6,6'-Dibrom-2,2'-dioxy-[1,1'-dinaphthylsulfid] (E II 6, 947) durch Schütteln des Natriumsalzes mit 3 Mol Benzoylchlorid (LESSER, GAD, B. 56, 971). — Nadeln (aus Xylol). F: 270° (korr.).

1,4-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_6$. B. Beim Erhitzen von 1,4-Dioxy-naphthalin mit Benzoesäureanhydrid (PANIZZON-FAVRE, G. 54, 833). — Krystalle (aus Eisessig). F: 169°.

2-Nitroso-1,8-dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_5N$, Formel II. B. Aus 2-Nitroso-1,8-dioxy-naphthalin bzw. 8-Oxy-naphthochinon-(1,2)-oxim-(2) (E II 8, 344) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge, neben überwiegender Menge 8-Benzoyloxy-naphthochinon-(1,2)-oximbenzoat-(2) (S. 208) (HELLER, KRETZSCHMANN, B. 54, 1105). — Blättchen (aus Eisessig). F: 203° (unter Schwarzfärbung). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Wird von heißer Natronlauge nur langsam gespalten.



2,6-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_6$. F: 217° (I. G. Farbenind., D.R.P. 453 280; Frl. 16, 1405). — Gibt beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Tetrachlor-

äthan 2.6-Dioxy-1.5-dibenzoyl-naphthalin. Beim Verschmelzen mit Natriumchlorid und Aluminiumchlorid bei 140—150° unter Einleiten von Sauerstoff entstehen 1.6-Dioxy-3.4;8.9-dibenzo-pyrenchinon-(5.10) und 4.Bz2-Dioxy-benzanthron.

2-Oxy-7-benzoyloxy-naphthalin $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin und ca. 1 Mol Benzoylchlorid in verd. Natronlauge bei 50—60° (LESSER, KRANEPFUHL, GAD, *B.* 58, 2123). — Nadeln (aus Xylol). *F.*: 199° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Xylol, leicht in Methanol. Unlöslich in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Kalilauge.

2-Acetoxy-7-benzoyloxy-naphthalin $C_{19}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Oxy-7-benzoyloxy-naphthalin mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure (LESSER, KRANEPFUHL, GAD, *B.* 58, 2123). Aus 2-Oxy-7-acetoxy-naphthalin und Benzoylchlorid in Pyridin (L., K., G.). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 136—137° (korr.).

1.8-Dibrom-2.7-dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{14}O_4Br_2$, Formel III. Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 209° (SCHOLL, *M.* 42, 408).

Allobetulenol-dibenzoat $C_{44}H_{56}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{46}$ s. E II 6, 943.

4.4'-Dibenzoyloxy-diphenyl $C_{28}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 136). Blättchen; existiert in zwei kristallinen Modifikationen. *F.*: 257° (korr.); die Schmelze ist monotrop kristallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 235).

Dibenzoat des inakt. nicht spaltbaren Hydrobenzoin, Mesohydrobenzoin-dibenzoat, „Hydrobenzoin-dibenzoat“ $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)]_2$ (H 136). *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub oder fein verteiltem Kupfer auf Benzoesäure- α -brom-benzylester] (*S.* 127) in absol. Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 658). — *F.*: 246—247° (F., A.), 247° (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* 444, 235).

Dibenzoat des inakt. spaltbaren Hydrobenzoin, dl-Hydrobenzoin-dibenzoat, Isohydrobenzoin-dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)]_2$ (H 137). *F.*: 132—133°; der Unterschied gegenüber der Angabe des Hauptwerks ist vermutlich auf Dimorphie zurückzuführen (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* 444, 235).

4.4'-Dibrom-hydrobenzoin-dibenzoat $C_{28}H_{20}O_4Br_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_4Br)]_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Zinkstaub auf Benzoesäure- α -4.4-dibrom-benzylester] (*S.* 128) in absol. Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 659). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 225°.

$[\beta$ -Phenyl- β -(2-methoxy-phenyl)-äthyl]-benzoat, 2-Benzoyloxy-1-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β -Phenyl- β -[2-methoxy-phenyl]-äthylalkohol (E II 6, 972) und Benzoylchlorid in warmem Pyridin (STOERMER, FRICK, *B.* 57, 28). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 98°.

6.6'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, p-Dikresol-dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 136° (FICHTER, RIS, *Helv.* 7, 806). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

α,β -Diphenyl-propylen glykol- α -benzoat, Monobenzoat des dl- β -Methylhydrobenzoin $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 75). *B.* Aus α,β -Diphenyl-propylen glykol (Ausgangsmaterial Benzoin) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* 192, 222). — Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 141—142°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α,α -Diphenyl-propylen glykol- β -benzoat $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus α,α -Diphenyl-propylen glykol und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* 192, 221). — Krystallpulver (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 184,5—185,5°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

Dibenzoat des 2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-hexans oder des 2-Methyl-2.4-bis-[4-oxy-phenyl]-pentans (vgl. E II 6, 983) $C_{32}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 117° (v. BRAUN, *A.* 472, 42).

4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-5.5'-diäthyl-diphenyl $C_{32}H_{30}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)]_2$. Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 171—172° (v. AUWERS, WITTIG, *B.* 57, 1273).

α,α' -Dibenzoyloxy-stilben, Stilbendioldibenzoat, „Isobenzil“ $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, „trans-Isobenzil“. Zur Konfiguration vgl. MADELUNG, OBERWEGNER, *A.* 526 [1936], 238. — *B.* In geringer Menge neben „cis-Isobenzil“ bei der Einw. von 2 Mol Benzoylchlorid auf Stilbendiolkalium in Benzol (STAUDINGER, BINKERT, *Helv.* 5, 709). — Nadeln (aus Benzol), Krystalle (aus Chloroform + Äther). *F.*: 185—187° (St., B.), 189° (M., O.).

b) Niedrigerschmelzende Form, „cis-Isobenzil“ (H 138; E I 75). Zur Konfiguration vgl. MADELUNG, OBERWEGNER, *A.* 526 [1936], 238. — *B.* Aus Stilbendiolkalium und

Benzoylchlorid in Äther, neben wenig Benzoinbenzoat (SCHEUING, HENSLE, *A.* 440, 81) oder in Benzol, neben wenig „trans-Isobenzil“ (STAUDINGER, BINKERT, *Helv.* 5, 709). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Bis-magnesiumhalogenid-salze des Stilbendiols in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 49, 2590). — F: 160° (M., O.).

4.4'-Dichlor-stilbendioldibenzoat $C_{28}H_{18}O_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_4Cl) : C(C_6H_4Cl) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Reduktion von 4.4'-Dichlor-benzil mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandeln der entstandenen Lösung von 4.4'-Dichlor-stilbendioldibis-magnesiumjodid (vgl. E II 7, 683) mit Benzoylchlorid (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* 51, 2242). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 200—202°.

4.4'-Dimethyl-stilbendioldibenzoat $C_{30}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus p-Tolil beim Schütteln mit Magnesium und Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandeln der entstandenen Lösung von 4.4'-Dimethyl-stilbendioldibis-magnesiumjodid (vgl. E II, 7, 703) mit Benzoylchlorid (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* 51, 2240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

1.9-Dibenzoyloxy-anthracen, Dibenzoat des 1-Oxy-anthranols-(9) $C_{28}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_9H_8$. B. Aus 1-Oxy-anthranol-(9) (E II 8, 213) und Benzoylchlorid in Pyridin (K. H. MEYER, SANDER, *A.* 420, 119). — Gelbliche Nadeln. F: 191°.

9-Methoxy-10-benzoyloxy-anthracen, Anthrahydrochinon-methyläther-benzoat $C_{28}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CH_3$ (E I 75). F: 226—227° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 464, 41).

9.10-Dibenzoyloxy-anthracen, Anthrahydrochinon-dibenzoat $C_{28}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_8$ (E I 75). F: 301° (BRASS, HEIDE, *B.* 57, 109 Anm. 16).

2-Brom-9.10-dibenzoyloxy-phenanthren, 2-Brom-phenanthrenhydrochinon-dibenzoat $C_{28}H_{17}O_4Br$, Formel I. B. Durch Reduktion von 2-Brom-phenanthrenchinon mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung und Behandlung der erhaltenen Lösung mit Benzoylchlorid im Wasserstoffstrom (BRASS, FERBER, *B.* 55, 544). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 202°.

3-Nitro-4-benzoyloxy-triphenylcarbinol $C_{26}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. B. Aus dem Natriumsalz des 3-Nitro-4-oxy-triphenylcarbinols und Benzoylchlorid unterhalb 45° (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 15). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 137° bis 139°. Leicht löslich in kaltem Aceton und in siedendem Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

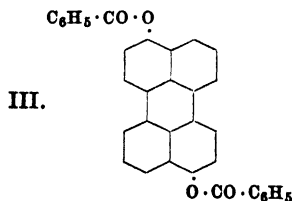
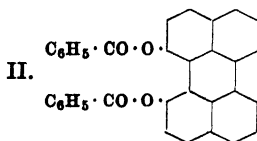
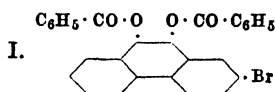
4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan $C_{35}H_{28}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Äther). F: 145° (ORNDORFF, McNULTY, *Am. Soc.* 49, 996).

4.4'-Nitro-4.4'-dibenzoyloxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-[4-Nitro-benzyliden]-dithymol-dibenzoat $C_{41}H_{39}O_6N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Hellgelbes amorphes Pulver (aus 90%igem Alkohol). F: 60° (KING, LOWY, *Am. Soc.* 46, 762).

3.3'(?)-Dibrom-4.4'-nitro-4.4'-dibenzoyloxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{41}H_{37}O_6NBr_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr(CH_3)(C_3H_7)]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus der vorangehenden Verbindung und Brom in Eisessig (KING, LOWY, *Am. Soc.* 46, 762). — Hellgelbes amorphes Pulver (aus 90%igem Alkohol). F: 82°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Xanthophyll-dibenzoat $C_{54}H_{40}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{40}H_{34}$ s. H 80, 96.

1.12-Dibenzoyloxy-perylen $C_{34}H_{20}O_4$, Formel II. B. Durch Schütteln einer stark alkalischen Lösung von 1.12-Dioxy-perylen (E II 6, 1029) mit Benzoylchlorid (ZINKE, HANSELMAYER, *M.* 45, 233; vgl. Z., DENG, *M.* 48, 128). — Gelbbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 227° (unkorr.) (Z., H.). Ziemlich schwer löslich in Aceton, Essigester und Benzol, löslich in Chloroform, Nitrobenzol und siedendem Eisessig (Z., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid oder mit Aluminiumchlorid und Braunstein auf 160—200° grünlichblaue bis grüne Küpenfarbstoffe (BENSA, D.R.P. 461 504, 464 208; *Frdl.* 16, 1382, 1383).



3.9-Dibenzoyloxy-perylen, 3.9-Perylenhydrochinon-dibenzoat $C_{34}H_{20}O_4$, Formel III. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Perylen bestimmt (ZINKE, SPRINGER, SCHMID, *B.* 58, 2391). —

B. Analog der vorangehenden Verbindung (Z., Sp., Sch., B. 58, 2390; Z., HIRSCH, M. 52, 18). — Goldgelbe Nadeln oder Spieße (aus Nitrobenzol). F: 312—314° (unkorr.) (Z., H.). Löslich in siedendem Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe und dunkelroter Fluoreszenz. — Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung wird Perylenchinon-(3.9) zurückerhalten.

α,α' -Dibenzoyloxy-4.4'-diphenyl-stilben, 4.4'-Diphenyl-stilbendioldibenzoat $C_{40}H_{28}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5) =]_2$. B. Ein Gemisch von zwei stereoisomeren Formen entsteht bei der Reduktion von 4.4'-Diphenyl-benzil mit Magnesium und Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandlung der entstandenen Lösung von 4.4'-Diphenyl-stilbendioldibenzoyljodid (vgl. E II 7, 786) mit Benzoylchlorid (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* 51, 2244). — Beim Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 210° und Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die höherschmelzende Form (Nadeln, F: 200—203°); die unbeständigere niedriger-schmelzende Form wurde nicht rein erhalten.

[2-Nitro-benzyliden]-di- β -naphthol-dibenzoat $C_{41}H_{27}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Stäbchen (aus verd. Alkohol + Aceton), Blättchen (aus wäbr. Aceton + Pyridin). F: 213—214° (DISCHENDORFER, M. 48, 547). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol und in heißem Alkohol und Eisessig. Löst sich langsam in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in heißer Salpetersäure mit gelber Farbe.

[3-Nitro-benzyliden]-di- β -naphthol-dibenzoat $C_{41}H_{27}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus wäbr. Aceton), Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 193—194° (DISCHENDORFER, M. 49, 138). Leicht löslich in siedendem Benzol, Aceton und Chloroform. Löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

2.2'-Dibenzoyloxy-dianthranyl-(9.9') $C_{42}H_{26}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 =]_2$. B. Durch Erhitzen von 2.2'-Dioxy-dianthranyl-(9.9') mit Benzoesäureanhydrid auf 180° (PERKIN, WHATTAM, *Soc.* 121, 291). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 162—163°. Die Lösungen in Benzol und Alkohol fluorescieren blau.

10.10'-Dibenzoyloxy-dianthranyl-(9.9'), Dianthranoldibenzoat $C_{42}H_{26}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 =]_2$. B. Aus Dihydrodianthron (E II 7, 795) und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* 123, 388). — Schwefelgelbes Pulver (aus wäbr. Pyridin oder Benzol + Petroläther). Schmilzt nicht unterhalb 350°. — Färbt sich am Licht dunkel.

ε -Tetraphenyltruxilldioldibenzoat $C_{56}H_{44}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{CH}(C_6H_5) \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 169° (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, B. 58, 2711).

Glycerin- α -benzoat, α -Monobenzoin, α -Benzoyl-glycerin $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 140). Zur Konstitution vgl. BERGMANN, H. 137, 34. — B. Aus Mononatriumglycerin und Benzoylchlorid in trockenem Benzol (FAIRBOURNE, TOMS, *Soc.* 119, 1040). Beim Behandeln von β -Oxy- γ -benzoyloxy-propylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° (BE., H. 187, 37). Bei der Einw. von 0,5 n-Salzsäure auf α,β -Isopropyliden-glycerin- α' -benzoat (Syst. Nr. 2691) bei 55—60° (E. FISCHER, BE., BÄRWIND, B. 53, 1593). Bei gelindem Kochen von α,α' -Benzyliden-glycerin- β -benzoat (Syst. Nr. 2695) mit 50%igem Alkohol und sehr wenig konz. Salzsäure (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1605, 1609; vgl. BE., CA., H. 191 [1930], 214). — F: 36° (BE.; F., BE., BÄ.). Sehr leicht löslich in Wasser unter Abkühlung, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Petroläther (F., BE., BÄ.). — Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum unter Bildung von Glycerin und nicht näher beschriebenen Glycerindibenzoat (F., BE., BÄ.). Beim Behandeln mit Brom und Sodalösung bei 30—40° entstehen β -Benzoyl-glycerinaldehyd, Benzoyldioxyaceton, β -Benzoyl-glycerinsäure, Benzoesäure und Benzoylglykolsäure (?) (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 11; C. 1927 II, 249). Bei der Oxydation mit Mangan(III)-sulfat erhält man Benzoylglykolaldehyd (AOYAMA). Liefert mit Paraldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff und wasserfreiem Natriumsulfat α,β -Äthyliden-glycerin- α' -benzoat (Syst. Nr. 2691) (VAN ROON, R. 48, 178); reagiert analog mit Aceton unter Bildung von α,β -Isopropyliden-glycerin- α' -benzoat (Syst. Nr. 2691) (E. FISCHER, BERGMANN, BÄRWIND, B. 53, 1594). Bei der Umsetzung mit 4-Nitro-benzoylchlorid erhält man in Chinolin + Chloroform Glycerin- α -benzoat- α',β -bis-[4-nitrobenzoat] (F., B. 53, 1629); in Pyridin bildet sich neben geringen Mengen der letztgenannten Verbindung Glycerin- α -benzoat- β -[4-nitrobenzoat] als Hauptprodukt (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1605, 1609).

Glycerin- β -benzoat, β -Monobenzoin $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$. B. Aus Glycerin- α,α' -bis-triphenylmethylläther- β -benzoat durch Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig bei 0° (HELFFRICH, SIEBER, H. 170, 36). Durch Hydrierung von α,α' -Benzyliden-glycerin- β -benzoat (Syst. Nr. 2695) in Gegenwart von Palladiummohr in absol. Alkohol (BERGMANN,

CARTER, H. 191 [1930], 215). — Tafeln (aus Benzol oder Wasser). F: 72,5° (B., C.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Äther, heißem Benzol und heißem Wasser, sehr schwer in Ligroin und Petroläther (B., C.).

Glycerin- α,α' -dimethyläther- β -benzoat, 1,3-Dimethoxy-2-benzoyloxy-propan $C_{12}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$. B. Aus Glycerin- α,α' -dimethyläther (E II 1, 590) und Benzoylchlorid in Natronlauge unterhalb 5° (GILCHRIST, PURVES, Soc. 127, 2743). — Leicht bewegliches Öl. K_{p12} : 162°. n_D : 1,5075.

Glycerin- α,α' -bis-triphenylmethyläther- β -benzoat, $O\alpha.O\alpha'$ -Ditrityl- $O\beta$ -benzoyl-glycerin $C_{48}H_{40}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3]_2$. B. Aus Glycerin- α,α' -bis-triphenylmethyläther und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (HELPERICH, SIEBER, H. 170, 35). — Krystalle mit $1\frac{1}{2}$ C_6H_6 (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt lufttrocken bei ca. 108°, benzolfrei bei 130—132° (korr.) (H., S.). Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Petroläther und Wasser (H., S.). — Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Benzol + Eisessig nicht einheitliches Glycerin- β -benzoat (H., S.). Liefert mit Paraldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff α,α' -Äthyliden-glycerin- β -benzoat (Syst. Nr. 2691) (VAN ROON, R. 48, 180).

Glycerin- α,β -dibenzoat, α,β -Dibenzoin, $O\alpha.O\beta$ -Dibenzoyl-glycerin $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ (vgl. E I 76). B. Beim Behandeln von Glycerin- α -triphenylmethyläther-dibenzoat mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 0° (HELPERICH, SIEBER, H. 170, 34). Durch Zugabe von Natriumnitrit zu einer Lösung von β,γ -Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid in verd. Essigsäure bei 0° (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 955; BE., H. 137, 40). — Krystalle (aus Äther + Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 57—58° (BE., H. 137, 40), 59,5—60° (H., S.).

Glycerin- α -triphenylmethyläther-dibenzoat, $O\alpha$ -Trityl- $O\alpha'$ - $O\beta$ -dibenzoyl-glycerin $C_{36}H_{30}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$. B. Aus Glycerin- α -triphenylmethyläther und 2 Mol Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (HELPERICH, SIEBER, H. 170, 33). — Tafeln (aus Essigester + Alkohol). F: 90—92°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Glycerintribenzoat, Tribenzoin $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (H 140; E I 76). B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Dinatriumsalz des Glycerins (vgl. H 1, 511) in Äther (FAIRBOURNE, FOSTER, Soc. 127, 2763). — Schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol bei 76°, nach Krystallisation aus Petroläther oder nach langsamem Erstarren der Schmelze bei 71—72° (F., F.). Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten aus Tribenzoin: LABROUSTE, Ann. Physique [9] 14 [1920], 206, 233; aus Gemischen von Tribenzoin mit Trilaurin, Trimyristin und Tripalmitin: COLLET, C. r. 174, 544. — Tribenzoin gibt bei mehrtägigem Aufbewahren mit Glycerin und wenig Natriumäthylat in trockenem Pyridin bei Zimmertemperatur Glycerinmonobenzoat und Glycerindibenzoat (E. FISCHER, B. 53, 1641).

Butantriol - (1.2.3) - tribenzoat, α - Methyl - glycerin - tribenzoat $C_{25}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80° (DELABY, C. r. 176, 591; A. ch. [9] 20, 54).

Dibenzoat des „Nitroisobutylglycerins“ $C_{18}H_{17}O_7N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Neben überwiegenden Mengen des Tribenzoats bei der Benzoylierung von „Nitroisobutylglycerin“ (E II 1, 596) mit Benzoylchlorid in Chinolin (KLEINFELLER, B. 62, 1588). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol). F: 122—124°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3,3'-Bis-oxymethyl-1,1'-dioxo-dicyclobutyl-(3.3') $\left[O \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} > C(CH_2 \cdot OH) \right]_2$ (Syst. Nr. 2714).

Tribenzoat des „Nitroisobutylglycerins“ $C_{25}H_{21}O_8N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_3C \cdot NO_2$ (E I 77). Liefert bei der Einw. von Natriumamalgam 2,5-Bis-benzoyloxymethyl-hexadien-(1.5) (S. 112), [β -Methyl-allyl]-benzoat und Diphenyl (KLEINFELLER, B. 62, 1597).

Pentantriol - (1.2.3) - tribenzoat, α - Äthyl - glycerin - tribenzoat $C_{26}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 99—100° (Maquennescher Block) (DELABY, C. r. 176, 591; A. ch. [9] 20, 56).

Tribenzoat des Cyclohexantriols-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 108° $C_{27}H_{24}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_9$ (E I 77). Schmilzt nach KÖTZ, RICHTER (J. pr. [2] 111, 390) bei 165°.

Monobenzoat des β -Dioxydihydroeudesmols (α -Dioxydihydroatractylols) $C_{22}H_{32}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{16}H_{25}(OH)_2$. B. Aus α -Dioxydihydroatractylol (E II 6, 1059) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (TAKAGI, J. pharm. Soc. Japan 1921, Nr. 473, S. 8; C. 1921 III, 1083). — Blättchen (aus Petroläther und Aceton). F: 142°.

Pyrogallol-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH)_3$ (H 141). — Aluminiumsalz $AlH(C_{13}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Unlösliches Pulver. Hat keinen Schmelzpunkt (ZETSCHE, LOOSLI, A. 445, 296).

4-Chlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{16}H_{13}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_2$. Schuppen (aus Alkohol). F: 89—90° (LEVINE, *Am. Soc.* 48, 2720).

4.5-Dichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2(O \cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123° (KOH, GUREWITSCH, *M.* 49, 185).

4.5.6-Trichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 102° (KOH, GUREWITSCH, *M.* 49, 184), 103—104° (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* 48, 1611).

5.6-Dichlor-4-brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4Cl_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_2Br(O \cdot CH_3)_2$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 114—115° (LEVINE, *Am. Soc.* 48, 799).

4.5-Dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (KOH, GRÜN, *M.* 46, 89).

6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4ClBr_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6ClBr_2(O \cdot CH_3)_2$. Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 119—120° (LEVINE, *Am. Soc.* 48, 2720; KOHN, GUREWITSCH, *M.* 49, 185).

4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* 48, 1611), 130—131° (KOH, GRÜN, *M.* 46, 88). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, unlöslich in Wasser (H., L.).

Phloroglucin-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (E I 77). Beim Sättigen einer Lösung von Phloroglucin-monobenzoat und Anisoylacetalddehyd in Äther mit Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff in Eisessig entsteht wenig 7-Oxy-4'-methoxy-5-benzoyloxy-flavylumchlorid (Syst. Nr. 2441) (ROBERTSON, ROBINSON, STRUTHERS, *Soc.* 1928, 1458).

Phloroglucin-tribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_3$ (H 142; E I 77). B. Durch Behandeln von Phloroglucin mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid in verd. Natronlauge unter anfänglichem Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1005). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° 2.4.6-Tribenzoyl-phloroglucin (ROSEN-MUND, LOHFFERT, *B.* 61, 2607).

2.3.5-Tribenzoyloxy-p-xylol $C_{29}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H(CH_3)_2$. B. Beim Erwärmen von 2.3.5-Trioxo-p-xylol mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (ASAHI, ISHIBASHI, *B.* 62, 1208). — Prismen (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dibromid des Coniferylalkohol-monobenzoats $C_{17}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus Coniferylalkohol-monobenzoat (S. 124) und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (ZINKE, DZIRIMAL, *M.* 41, 431). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 119—120°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Unlöslich in kalter Natronlauge. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen über Violett in Blau umschlägt. — Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Benzoesäure.

Dibromid des Coniferylalkohol-dibenzoats $C_{24}H_{20}O_6Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ZINKE, DZIRIMAL, *M.* 41, 433). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 153—154°. Löslich in Aceton und Essigester und in heißem Eisessig und Benzol, schwer löslich oder unlöslich in Alkohol und Äther. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erwärmen über Grün in Blau übergeht.

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-butanol-(3), Monobenzoat des β -Vanillyl-isopropylalkohols $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Krystallisiert sehr langsam. F: 84° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 444). $Kp_{0,25}$: 198°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.4-Dibenzoyloxy- β -phenylsulfon-styrol, Phenyl-[2.4-dibenzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{26}H_{20}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 77° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 181). Unlöslich in Wasser.

2.4-Dibenzoyloxy- β -[4-chlor-phenylsulfon]-styrol, [4-Chlor-phenyl]-[2.4-dibenzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{25}H_{19}O_6ClS = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 186).

2.4-Dibenzoyloxy- β -p-tolylsulfon-styrol, p-Tolyl-[2.4-dibenzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{26}H_{22}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 184).

[4-Oxy-3-methoxy-cinnamyl]-benzoat, Coniferylalkohol-monobenzoat, Lubanolmonobenzoat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ZINKE, DZIRMAL, *M.* 41, 426; Z., *M.* 42, 449; REINITZER, *Ar.* 259, 67; 1925, 350; FREUDENBERG, *Mitarb., Cellulosech.* 12 [1931], 273. — V. In der Siambenzoe (R., *Ar.* 252 [1914], 341; 1925, 353; 1926, 133); zur Isolierung befreit man die Siambenzoe Körner durch Behandlung mit kaltem Äther von der rotgelben Kruste, löst die zurückbleibenden hellfarbigen Anteile in Äther und fällt fraktioniert mit Petroläther (R., *Ar.* 252, 346; Z., DZr., *M.* 41, 428). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). Krystallographische Untersuchung: BECKE, *Ar.* 259, 60. F: 72° (unkorr.) (Z., DZr.), 72,8° (R., *Ar.* 259, 60). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther, Ameisensäure, kaltem Äther und kalter Milchsäure, unlöslich in Wasser (Z., DZr., *M.* 41, 430; R., *Ar.* 259, 62). Löslich in Natronlauge, schwer löslich in heißem Ammoniak, unlöslich in Sodälösung (Z., DZr., *M.* 41, 430). — Spaltet beim Erhitzen auf 120—140° Benzoesäure ab; der Rückstand riecht nach Nelkenöl und gibt bei weiterem Erhitzen ein guajacolähnlich riechendes Destillat (ZINKE, DZIRMAL, *M.* 41, 431; REINITZER, *Ar.* 259, 64). Geht bei längerem Aufbewahren an der Luft unter Auftreten von Vanillingeruch (Z., DZr., *M.* 41, 425) in eine gelbrote amorphe Masse über, die bei 61° schmilzt und in Äther und kaltem Alkohol schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist; ein rotbraunes Harz entsteht auch bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung (R., *Ar.* 259, 62). Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in alkal. Lösung entstehen Vanillin und Vanillinsäure (?) (Z., DZr., *M.* 41, 435; Z., *M.* 42, 449). Reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen (R., *Ar.* 259, 64). Bei der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure (Z., *M.* 42, 451). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicker Schicht blutrot, in dünner Schicht violett (Z., DZr., *M.* 41, 430; R., *Ar.* 259, 63). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (Z., DZr., *M.* 41, 430; R., *Ar.* 259, 62). Über weitere Farbreaktionen vgl. R., *Ar.* 259, 63.

[3-Methoxy-4-benzoyloxy-cinnamyl]-benzoat, Coniferylalkohol-dibenzoat, Lubanol-dibenzoat $C_{24}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Coniferylalkohol-monobenzoat und Benzoylchlorid in Natronlauge (ZINKE, DZIRMAL, *M.* 41, 432). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 70°; F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton und in heißem Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicker Schicht blutrot, in dünner Schicht violett.

3-Methoxy-5-äthoxy-4-benzoyloxy-1-allyl-benzol oder 3-Methoxy-4-äthoxy-5-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Myristicinol-benzoat $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. F: 57—58° (KAFUKU, IITAKAWA, KATŌ, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 58; C. 1926 II, 2791).

3'.5'-Dibrom-2.4.2'-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 132° (KOH, JAWETZ, *M.* 44, 203).

3'.5'-Dibrom-2.5.2'-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: ca. 145° (KOH, JAWETZ, *M.* 44, 204).

3.5-Dibrom-2.3.4'-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 75° (KOH, JAWETZ, *M.* 44, 202). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

3'.5'-Dibrom-2.4.4'-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nicht ganz rein erhalten. Bräunlicher Niederschlag (aus Aceton + Alkohol). F: 175—177° (KOH, WIESEN, *M.* 45, 258). Sehr leicht löslich in Aceton.

3'.5'-Dibrom-2.5.4'-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 150° (KOH, WIESEN, *M.* 45, 258). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

3'.5'-Dibrom-3.4.4'-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 65—68° (KOH, WIESEN, *M.* 45, 259). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

Tribenzoat des 1.3-Bis-[4-oxy-benzyl]-cyclohexanols-(2) $C_{41}H_{36}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 168° (korr.) (VORLÄNDER, *B.* 58, 134).

4.4'.4''-Tribenzoyloxy-triphenylchlormethan, Tribenzoylaurinchlorid $C_{40}H_{24}O_6Cl = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_3CCl$. B. Beim Sättigen einer mit Calciumchlorid versetzten Lösung von 4.4'.4''-Tribenzoyloxy-triphenylcarbinol in warmem Benzol mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* 47, 206). — Krystalle mit 1 C_6H_6 (aus Benzol + Äther). Schmilzt benzolfrei bei 172—174° (unter Rotfärbung). — Gibt beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Brombenzol bei Gegenwart von Sauerstoff „Tribenzoylaurinperoxyd“ (S. 125).

4.4'-Dibenzoyloxy-triphenylcarbinol, Benzaurindibenzoat $C_{33}H_{24}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$. B. Beim Schütteln von Benzaurin (E II 8, 245) mit Benzoylchlorid und

10%iger Natronlauge (R. MEYER, GERLOFF, *B.* 56, 103). — Nadeln (aus Aceton). F: 183—184°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Benzin.

4.4'-Dibenzoyloxy-3,3'-dimethyl-triphenyl-carbinol, o-Kresolbenzein-dibenzoat $C_{35}H_{26}O_5 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von o-Kresolbenzein (E II 8, 249) mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (R. MEYER, FUNKE, *B.* 57, 1362; ORNDORFF, McNULTY, *Am. Soc.* 49, 996). — Nadeln (aus Äther, Alkohol oder Benzol). F: 134° (M., F.), 144° (O., McN.). In der Wärme löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Äther und Benzol, unlöslich in Benzin (M., F.).

4.4'.2''-Tribenzoyloxy-2,2'-dimethyl-5,5'-diisopropyl-triphenylmethan, Tribenzoat des 4,4'-Salicyliden-dithymols $C_{45}H_{44}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127° (LLORENS, *An. Soc. españ.* 18, 144; *C.* 1921 III, 785). Löslich in Alkohol, Äther und Benzin.

1.2.3.4-Tetrabenzoyloxy-benzol, Apionol-tetrabenzoat $C_{34}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_2$ (H 144). *B.* Aus „Dioxy-dihydrochinon“ (E II 8, 431) und Benzoylchlorid in Pyridin (TERBY, MILAS, *Am. Soc.* 48, 2650). — F: 191—192°.

1.4-Diphenoxy-2,5-dibenzoyloxy-benzol, 2,5-Diphenoxy-hydrochinon-dibenzoat $C_{32}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(O \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (KOH, SUSSMANN, *M.* 48, 209 Anm.).

2,5-Dimethoxy-4-äthoxy-3-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, Isoapiolol-benzoat $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. F: 98—99° (KAFUKU, ITIKAWA, KATŌ, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 57; *C.* 1926 II, 2791).

2,5-Dimethoxy-4-äthoxy-3-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Apiolol-benzoat $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. F: 86—87° (KAFUKU, ITIKAWA, KATŌ, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 57; *C.* 1926 II, 2791).

3,3'-Dimethoxy-4,4'-dibenzoyloxy-diphenyl(?), Biguajacol-dibenzoat $C_{28}H_{22}O_6 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Behandlung von Biguajacol (E II 6, 1128) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* 7, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

4-Methoxy-3,3'.5'-tribenzoyloxy-stilben, Rhapontigenin-tribenzoat $C_{36}H_{26}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Rhapontigenin (E II 6, 1132) mit Benzoylchlorid und 20%iger Natronlauge (HOLMSTRÖM, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* 59, 184; *C.* 1921 III, 43). — Nadeln (aus Aceton). F: 147°. Leicht löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform, Toluol, Benzol, Äther, Xylol und Essigester, schwer in verd. Alkohol, Methanol, Eisessig und Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwach gelbe, mit rauchender Salpetersäure eine schwarzbraune Färbung, mit Chlorkalklösung in Aceton einen flockigen Niederschlag.

2,6-Dimethoxy-3,5-dibenzoyloxy-phenanthren, Sinomenol-dibenzoat, Dibenzoylsinomenol $C_{30}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_6(O \cdot CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* 2 [1926], 414). — *B.* Durch Benzoylierung von Sinomenol (E II 6, 1134) (G., *Pr. Acad. Tokyo* 2, 8; *C.* 1926 II, 2308). Beim Erhitzen von Sinomenin (Syst. Nr. 3241) mit Benzoessäureanhydrid auf 150—160° (KONDO, OCHIAI, *A.* 470, 241; vgl. O., *J. pharm. Soc. Japan* 1924, Nr. 503, S. 4; *C.* 1927 I, 2321; G., *Pr. Acad. Tokyo* 2, 8; *C.* 1926 II, 2308). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 206° (O.; K., O.), 207° (G., *Pr. Acad. Tokyo* 2, 414). Unlöslich in kalter Natronlauge, löslich in heißer Natronlauge mit rotbrauner Farbe (K., O.). Gibt mit konz. Schwefelsäure nach GOTO (*Pr. Acad. Tokyo* 2, 414) eine gelbe, beim Verdünnen mit Wasser farblos werdende Lösung, nach KONDO, OCHIAI eine purpurrote Färbung.

4.4'.4''-Tribenzoyloxy-triphenylcarbinol, Tribenzoylaurin $C_{40}H_{28}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Aurin mit Benzoylchlorid und Dimethylanilin auf 60° und aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure und Natronlauge (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* 47, 206). — Krystallisiert aus Methyläthylketon und Methylpropylketon mit 0,5 Mol, aus Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Aceton und Eisessig mit 1 Mol, aus Benzol mit 1,5 Mol des betreffenden Lösungsmittels. F: 190—191°.

Bis-[4.4'.4''-tribenzoyloxy-triphenylmethyl]-peroxyd, Tribenzoylaurinperoxyd $C_{80}H_{54}O_{14} = [(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot O]_2$. *B.* Beim Schütteln von Tribenzoylaurinchlorid (S. 124) mit fein verteiltem Silber in Brombenzol bei Gegenwart von Sauerstoff (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* 47, 206). — Krystalle mit 4 $CHCl_3$ (aus Chloroform). Gibt das Krystallechloroform sehr schwer ab. Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 218° zu einer roten Flüssigkeit.

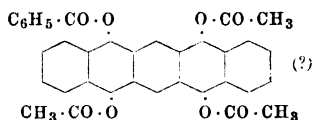
Tribenzoat des „Phenolcumareins“ (E II 6, 1141) $C_{44}H_{30}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (?). Hellgraue Krystalle (aus Benzol + Chloroform). F: 154° (KRISHNA, *Soc.* 119, 1423).

3.4.9.10-Tetrabenzoyloxy-perylen $C_{48}H_{28}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln der aus Perylendichinon-(3.10;4.9) (E II 7, 867) und alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung bereiteten Küpe mit Benzoylchlorid (ZINKE, HIRSCH, BROZEK, *M.* 51, 216). — Goldgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 380° . Schwer löslich in Nitrobenzol mit braunroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel orangeroter Farbe und intensiver roter Fluoreszenz. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wieder in Perylendichinon-(3.10;4.9) über.

x-Dichlor-3.4.9.10-tetrabenzoyloxy-perylen $C_{48}H_{26}O_8Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_{30}H_6Cl_2$. *B.* Durch Chlorieren von Perylendichinon-(3.10;4.9) bei Gegenwart oder Abwesenheit von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol, Verküpen mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgendes Schütteln mit Benzoylchlorid (ZINKE, HIRSCH, BROZEK, *M.* 51, 219). — Goldgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe und kirschroter Fluoreszenz.

2.5.7.12(?) - Tetrachlor - 3.4.9.10 - tetrabenzoyloxy - perylen $C_{48}H_{24}O_8Cl_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_{30}H_4Cl_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.5.6.7.8.11.12-Oktachlor-1.2.5.6.7.8.11.12-oktahydroperylendichinon-(3.10;4.9) (E II 7, 862) mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung und Schütteln der Küpe mit Benzoylchlorid (ZINKE, FUNKE, IPAVIC, *M.* 48, 750). — Krystalle mit $1C_6H_5$ (aus Benzol). Das Krystallbenzol wird bei 150° im Vakuum abgegeben. *F.*: $322,5^\circ$ (unkorr.; Zers.). Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Xylol, Eisessig und Nitrobenzol mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit weinroter, in der Hitze mit violetter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.5.7.12(?) -Tetrachlor-perylendichinon-(3.10;4.9) (E II 7, 867).

5.7.14-Triacetox-12-benzoyloxy-pentacen (?) , 1.4.5-Triacetox-8-benzoyloxy-2.3;6.7-dibenzo-anthracen(?) $C_{36}H_{24}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3-Phthalyl-anthrahydrochinon-dibenzoat (S. 143) mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat (SEKA, SEKORA, *M.* 47, 522). — Krystalle (aus Acetanhydrid). Zersetzt sich bei $283-285^\circ$ ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Acetanhydrid und Methanol, löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in siedendem Äther, Benzol und Xylol, unlöslich in Alkohol und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün und gibt beim Verdünnen mit Wasser einen grauen, flockigen Niederschlag.



[d-Mannit]-1.6-dibenzoat, 1.6-Dibenzoyl-d-mannit $C_{20}H_{22}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 145; E I 78). Zur Konstitution vgl. BRIGL, GRÜNER, *B.* 65 [1932], 642. — Zur Bildung nach EINHORN, HOLLANDT (*A.* 301, 102) vgl. OHLE, Mitarb., *B.* 62, 2984, 2985; BR., GR. — *F.*: 183° (O., Mitarb.). Unlöslich in Wasser, Chloroform, Äther, Benzin und Petroläther, leicht löslich in heißem Aceton und heißem Alkohol, sehr leicht in Pyridin (O., Mitarb.). $[\alpha]_D^{20}$: $+16,2^\circ$ (Pyridin; $c = 3,2$), $+22,4^\circ$ (Aceton; $c = 0,4$) (O., Mitarb.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Aceton entsteht Benzoylglykolsäure (BR., GR.). Gibt mit Aceton in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder wasserfreiem Kupfersulfat 2.3-Isopropyliden-1.6-dibenzoyl-d-mannit (Syst. Nr. 2735) (O., Mitarb.).

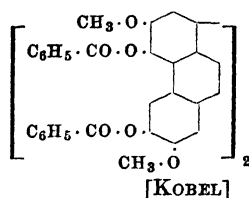
[d-Mannit]-2.3.4.5-tetraacetat-1.6-dibenzoat $C_{28}H_{30}O_{12} = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [d-Mannit]-1.6-dibenzoat (s. o.) und Acetanhydrid in Pyridin bei 38° oder in Gegenwart von Natriumacetat (OHLE, Mitarb., *B.* 62, 2986). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 126° . $[\alpha]_D^{20}$: $+41,4^\circ$ (Chloroform, $c = 4,6$).

[d-Mannit]-1.6.x-tribenzoat, 1.6.x-Tribenzoyl-d-mannit $C_{27}H_{26}O_9 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_5(OH)$. *B.* Neben überwiegenden Mengen [d-Mannit]-1.6-dibenzoat bei der Behandlung von d-Mannit mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 10° (OHLE, Mitarb., *B.* 62, 2986). — Nadeln (aus Aceton oder Alkohol). *F.*: 162° . In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das Dibenzoat. $[\alpha]_D^{20}$: $-18,0^\circ$ (Aceton; $c = 1,7$), $-44,0^\circ$ (Pyridin; $c = 2$).

[d-Mannit]-hexabenzoat, Hexabenzoyl-d-mannit $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 145; E I 78). Nadeln (aus Alkohol + Methanol). *F.*: $147-148^\circ$ (PATTERSON, TODD, *Soc.* 1929, 2888), 150° (KIRSEL, *H.* 126, 260). $[\alpha]_{D_{435}}^{20}$: $+59,4^\circ$ (Chloroform; $c = 1,2$), $+80,3^\circ$ (Äthylbromid; $c = 1$); Rotationsdispersion ($\lambda = 671,6-435,9 \text{ m}\mu$) in Chloroform und Äthylbromid bei 22° : P., T.

3.7.3'.7'-Tetramethoxy-4.6.4'.6'-tetrabenzoyloxy-diphenanthryl-(1.1'), Disinomenol-(1.1')-tetrabenzoat, Tetrabenzoyl-disinomenol-(1.1') $C_{60}H_{42}O_{12}$, s. Formel auf S. 127. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* 2, 414; *C.* 1927 I, 1304). — *B.* Aus

Disinomenol-(1.1') (E II 6, 1170) durch Schütteln einer Lösung in Äthylbenzoat mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder durch Erhitzen mit 5 Tln. Benzoessäureanhydrid auf 180—200° (G., SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4, 111; *C.* 1929 II, 751). — Nadeln. F: 280° (G., S.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., S.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag aus (G.).



Benzoessäure-Derivate von Oxo-Verbindungen und Oxy-oxo-Verbindungen.

α,α' -Dibenzoyloxy-dimethyläther, Dioxymethylen dibenzoat $C_{16}H_{14}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Neben α -Chlor- α' -benzoyloxy-dimethyläther (s. u.) und anderen Produkten bei längerem Erwärmen von Paraformaldehyd (E II 1, 635) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erwärmen mit Zinkchlorid vollständig in Methylenbenzoat über.

α -Chlor- α' -benzoyloxy-dimethyläther, Dioxymethylenchlorbenzoat $C_6H_5O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Petroläther). F: 32° (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad Chlormethylbenzoat, Methylenbenzoat und Formaldehyd.

Methylenbenzoat, Dibenzoyloxymethan $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH_2$ (H 147; E I 79). *B.* Beim Erwärmen von α -Chlor- α' -benzoyloxy-dimethyläther oder von α,α' -Dibenzoyloxy-dimethyläther mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57, 58).

Benzoessäure-chlormethylester, Chlormethylbenzoat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$ (H 147). *B.* Neben Methylenbenzoat beim Erwärmen von α -Chlor- α' -benzoyloxy-dimethyläther mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57). — K_{P13} : 112—114° (St., L.); K_{P6} : 114—115° (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 663); K_{P1} : 89° (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 2751). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 25° und 35°. *K.* Beim Leiten von Ammoniak in die äther. Lösung entstehen Formaldehyd und Benzamid (U., A.). Liefert mit Diäthylamin in Äther N.N-Diäthylbenzamid und Diäthylaminhydrochlorid, mit Anilin Benzanilid, Anhydroformaldehydanilin (Syst. Nr. 3796) und Anilinhydrochlorid (U., A.).

Benzoessäure-brommethylester, Brommethylbenzoat $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoylbromid und Paraformaldehyd auf dem Wasserbad (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — K_{P18} : 135—137°.

Benzoyloxymethyl-diäthylamin, Diäthylaminomethylbenzoat $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Diäthylaminomethanol (E I 4, 351) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (LYNN, LOFGREN, *J. am. pharm. Assoc.* 14, 971; *C.* 1926 I, 977). — K_{P88} : 195—200°. Löslich in Alkohol, Äther und Olivenöl, unlöslich in Wasser. — Lokalanästhetische Wirkung: *Ly., Lo.*

Benzoessäure-[α -chlor-äthylester], [α -Chlor-äthyl]-benzoat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ (E I 79). *B.* Durch Erwärmen von Benzoylchlorid und Paraldehyd auf dem Wasserbad (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — K_{P5} : 120°.

1-Dimethylamino-2-[β,β,β -trichlor- α -benzoyloxy-äthoxy]-2-methylbutan $C_{16}H_{22}O_3NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{22}O_3NCl_3 + HCl$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-[β,β,β -trichlor- α -oxy-äthoxy]-2-methylbutan (E II 4, 745) und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] 43, 1025). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 196—198° (Zers.). Wirkt stark anästhetisch.

[α -Chlor-butyl]-benzoat $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benzoylchlorid mit Butyraldehyd (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — K_{P15} : 135—138°.

[α -Chlor-isoamyl]-benzoat $C_{15}H_{19}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — K_{P18} : 145—147°.

[α -Chlor-n-heptyl]-benzoat $C_{14}H_{19}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — K_{P18} : 180—183°. — Geht bei mehrstündigem Kochen in Benzoessäure- α -heptenylester (S. 94) über.

Benzoessäure-[α -brom-benzylester], [α -Brom-benzyl]-benzoat $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ (H 148; E I 80). Liefert bei der Einw. von Zinkstaub oder Kupferpulver in absol. Äther Mesohydrobenzoin-dibenzoat, Benzoessäure und harzige Produkte (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 668). Löst sich allmählich in Alkohol unter Bildung von Äthylbenzoat, Benzaldehyd und geringen Mengen Äthylbromid (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 2360). Gibt in äther. Lösung mit

Methylamin N-Methyl-benzamid und Benzaldehyd-methylimid, mit Diäthylamin N,N-Diäthylbenzamid und Benzaldehyd (F., A., *Am. Soc.* 43, 657). Addiert Trimethylamin unter Bildung von Trimethyl- $[\alpha$ -benzoyloxy-benzyl]-ammoniumbromid (s. u.) (F., A.); reagiert analog mit Pyridin (F., A., *Am. Soc.* 43, 656, 657). Liefert mit 2-Chlor-anilin N- $[\alpha$ -Brom-benzyl]-2-chloranilin und Benzoesäure; reagiert analog mit 4-Chlor-anilin und mit p-Toluidin (F., A.). Gibt mit Dimethylanilin in siedendem Äther Malachitgrün und harzige Produkte; analoge Verbindungen entstehen mit Äthylanilin sowie (nach Oxydation des Reaktionsprodukts mit Bleidioxid) mit Diphenylamin (F., A.).

Trimethyl- $[\alpha$ -benzoyloxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{17}H_{20}O_3N \cdot Br$. B. Aus $[\alpha$ -Brom-benzyl]-benzoat und Trimethylamin in absol. Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 657). Krystalle (aus Alkohol). F: 136—137°. Löslich in Wasser. Zerfällt beim Behandeln mit Natronlauge in Benzoesäure, Benzaldehyd und Trimethylamin.

$[\alpha$ -Chlor-4-brom-benzyl]-benzoat $C_{14}H_{10}O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4Br$. B. Aus äquimolekularen Mengen Benzoylchlorid und 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 653). — Krystalle (aus Ligroin). F: 109—110°.

Benzoesäure- $[4.\alpha$ -dibrom-benzylester], **$[4.\alpha$ -Dibrom-benzyl]-benzoat** $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$ (E I 80). Gibt bei der Einw. von Zinkstaub in Äther geringe Mengen 4,4'-Dibrom-hydrobenzoin-dibenzoat (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 659).

Benzoyloxyacetaldehyd, Benzoylglykolaldehyd $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. B. Beim Behandeln von Glycerin- α -benzoat mit Mangan(III)-sulfat-Lösung bei 30—40° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 11; *C.* 1927 II, 250). Durch Verseifung von Benzoylglykolaldehyd-dimethylacetal mit Salzsäure (Ao.). — F: 32—34°. K_p : 124—126°.

Benzoylglykolaldehyd-dimethylacetal $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. B. Aus Glykolaldehyd-dimethylacetal, Benzoylchlorid und Pyridin (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 12; *C.* 1927 II, 250). — Öl. K_{p11} : 151—152°.

Tribenzoat des Glykolaldehyd-mono-oxymethylacetals (vgl. E II 1, 865) $C_{24}H_{20}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — Krystalle (aus Benzol). F: 52—53° (BUSTON, SCHRYVER, *Biochem. J.* 17, 471).

Benzoylglykolaldoxim $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$. F: 78—81° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 11; *C.* 1927 II, 250).

Benzoylglykolaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 194—195° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 11; *C.* 1927 II, 250).

γ -Benzoyloxy-n-valeraldehyd $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. B. Beim Ozonisieren von 6-Benzoyloxy-2-methyl-hepten-(2) in Eisessig und Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther (HELPERICH, FRIES, *B.* 58, 1249). — K_p : 133—136°. D_4^{25} : 1,0986. n_D^{25} : 1,5110. — Gibt mit Phenylhydrazin und 4-Brom-phenylhydrazin sirupöse Produkte.

Dimethylacetal $C_{14}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. B. Durch längere Einw. von 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf γ -Benzoyloxy-n-valeraldehyd (HELPERICH, FRIES, *B.* 58, 1250). — K_p : 157—163°. D_4^{25} : 1,0567. n_D^{25} : 1,4900. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge γ -Oxy-n-valeraldehyd-dimethylacetal.

θ -Benzoyloxy-nonylaldehyd, θ -Benzoyloxy-pelargonaldehyd $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CHO$. B. Beim Ozonisieren von Benzoesäure-oleyester in Eisessig und Zersetzen des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther (HELPERICH, SCHÄFER, *B.* 57, 1914). — Öl. K_{p14} : 215—217°. D_4^{20} : 1,0571. n_D^{25} : 1,4994.

Dimethylacetal $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. B. Durch längeres Aufbewahren von θ -Benzoyloxy-pelargonaldehyd mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (HELPERICH, SCHÄFER, *B.* 57, 1915). — Flüssigkeit. K_{p15} : 234—235°. D_4^{25} : 1,0096. n_D^{25} : 1,4862. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge θ -Oxy-pelargonaldehyd-dimethylacetal.

Benzoyloxymethylen-aceton, Methyl- $[\beta$ -benzoyloxy-vinyl]-keton $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem Natriumsalz des Oxymethylenacetons und Benzoylchlorid in absol. Äther + Pyridin unter Kühlung (v. AUWERS, BROCHE, *B.* 55, 3902; vgl. R. SCHULZE, Dissert. [Kiel 1906], S. 54). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91—92° (v. AU., B.; SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in kaltem wäßrigem Aceton Benzoesäure und Brenztraubensäure (v. AU., HOLLMANN, *B.* 59, 1298). Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Eisessig, alkoh. Salzsäure und äther. Diisoamylamin-Lösung nicht verändert (v. AU., B.), durch Eisessig + konz. Schwefelsäure sofort verseift (v. AU., H.). Liefert mit Methylhydrazinsulfat und Natriumacetat in verd. Essigsäure 1.3-Dimethyl-pyrazol und 1.5-Dimethyl-pyrazol; reagiert mit Phenylhydrazin

unter Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol, mit Benzylhydrazin unter Bildung von 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol und wenig 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol (v. Au., H., B. 59, 1284, 1298; vgl. v. Au., B.).

Semicarbazon $C_{12}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178—179° (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] 110, 260), 181° (v. Au., HOLLMANN, B. 59, 1300). Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Aceton, Ligroin und Wasser (v. Au., D.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid und geringe Mengen Formylaceton-disemicarbazon (v. Au., D.).

1-Benzoyloxy-2-methyl-buten-(1)-on-(3) $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 118—119° (v. AUWERS, KOHLHAAS, A. 437, 44). — Gibt beim Erwärmen mit Methylhydrazinsulfat und Natriumacetat in Eisessig 1.3.4-Trimethyl-pyrazol. Liefert bei kurzem Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig + Alkohol das entsprechende Phenylhydrazon $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (F: 117—118°), das beim Erwärmen in 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol übergeht.

Benzoat des Cyclohexanol-(2)-ons-(1), 2-Benzoyloxy-cyclohexanon-(1) $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ (E I 80). Das Phenylhydrazon $C_{19}H_{20}O_2N_2$ schmilzt bei ca. 112° (Zers.), das 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{18}O_4N_3$ bei 158—160° (korr.) (BERGMANN, GIERTH, A. 448, 73).

Benzoat des 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-ons-(3), 4-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopentanon-(3) $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Durch Hydrierung von 3-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4) in Gegenwart von Palladium (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 389). Aus 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(3) und Benzoylchlorid in Pyridin (St., R.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56°. Kp₁: 140°. — Liefert bei der Umsetzung mit Natrium und Allylbromid in Äther und nachfolgenden Verseifung mit kalter alkoholischer Natronlauge 1-Methyl-3-allyl-cyclopentanol-(3)-on-(4) und Benzoesäure (St., R., *Helv.* 7, 438).

4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3) $C_{16}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(4)-on-(3) bzw. 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(3)-on-(4) (E II 8, 7) mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, neben 3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4) (SHOPPEE, *Soc.* 1928, 1667). Bei der Hydrierung von 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (INGOLD, SH., *Soc.* 1928, 1871). — Plättchen (aus Benzin oder Methanol). F: 60° (SH.; I., SH.). — Wird durch Brom in siedendem Chloroform oder Eisessig nicht verändert. Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 100° das Ausgangsmaterial zurück. Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol und Behandeln des erhaltenen öligen Oxims mit Benzoylchlorid in Pyridin 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3)-oximbenzoat (S. 206) (SH., *Soc.* 1928, 1669).

3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4) $C_{16}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Methanol oder Benzin). F: 105° (SHOPPEE, *Soc.* 1928, 1668). — Reduziert Fehlingsche Lösung. Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 100° das Ausgangsmaterial zurück. Liefert bei der Bromierung Benzoesäure und eine bromfreie Verbindung vom F: 100—101° (SH., *Soc.* 1928, 1668, 2363).

Oxim $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_3(CH_3)_4 : (N \cdot OH)$. Prismen (aus Benzin). F: 115° (SHOPPEE, *Soc.* 1928, 1668). — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol + Eisessig bei 60° 4-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan. Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin 3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4)-oximbenzoat (S. 207).

2-Benzoyloxymethyl-p-menthanon-(3), 2-Benzoyloxymethyl-menthon $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \cdot CH(C_3H_7) \end{smallmatrix} CH_2$. Ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Menthongeruch. Siedet im Hochvakuum bei 118° (RUPE, GUBLER, *Helv.* 9, 587).

3-Benzoyloxymethyl-p-menthanon-(2), 3-Benzoyloxymethyl-tetrahydrocarvon, 3-Benzoyloxymethyl-carvomenthon $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$. Ein nicht ganz rein erhaltenes Präparat schmolz bei 105° (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 476).

Benzoat des „Camphoylcarbinols“ $C_{18}H_{24}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \swarrow C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \searrow CH_2 - CH_2 \end{matrix}$. Blättchen (aus verd. Alkohol oder Ligroin).

F: 82° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 89). Leicht löslich in warmem Alkohol, Methanol und Ligroin, löslich in kaltem Aceton, Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: +38,3° (Benzol; p=10) (R., PERRET, *Helv.* 9, 98). Rotationsdispersion in Benzol: R., P.

Benzoat des „Camphoyläthylalkohols“ $C_{19}H_{26}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \swarrow C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \searrow CH_2 - CH_2 \end{matrix}$. Nicht rein erhalten. Dunkelgelbes Öl.

Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum (RUPE, PERRET, *Helv.* 9, 110). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Destillation unter 12 mm Druck polymeres Methylenampholmethyleketon (E II 7, 115) und andere Produkte.

Benzoat des festen 1.1.2.2.4-Pentamethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(4) $C_{18}H_{26}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \swarrow CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \searrow CH_2 - C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Plättchen (aus Methanol). F: 115° (VOGEL, *Soc.* 1927, 599).

Benzoat des flüssigen 1.1.2.2.4-Pentamethyl-3-acetyl-cyclopentanol-(4) $C_{19}H_{28}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \swarrow CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \\ \searrow CH_2 - C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 42° (VOGEL, *Soc.* 1927, 599).

1-Benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 4-Benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1), Benzoat der Enolform des Glutacondialdehyds $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CHO$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des δ -Oxy- α,γ -butadien- α -aldehyds (E II 1, 854) in wäbr. Lösung (BAUMGARTEN, B. 57, 1625). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt bei der Chlorierung in absol. Äther oder Tetrachlorkohlenstoff 2-Chlor-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5) und Benzoylchlorid (B., B. 58, 2019, 2020). Bei kurzem Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{14}ON_2$ (gelbe Nadeln aus Alkohol; F: 149—150°) (B., B. 57, 1626).

2-Chlor-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 3-Chlor-4-benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1) $C_{12}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CCl : CH : CH \cdot CHO$ (H 149). B. Durch Chlorierung von 1-Benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5) in absol. Äther oder Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (BAUMGARTEN, B. 58, 2019). — Nadeln (aus Petroläther oder Toluol). F: 127°.

2-Brom-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 3-Brom-4-benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1) $C_{12}H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CBr : CH : CH \cdot CHO$. B. Durch Behandeln von α -Bromglutacondialdehyd mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAUMGARTEN, B. 58, 2021). — Nadeln (aus Petroläther). F: 107,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich oder unlöslich in Wasser.

2-Jod-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 3-Jod-4-benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1) $C_{12}H_9O_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CI : CH : CH \cdot CHO$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (BAUMGARTEN, B. 58, 2022). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 127°.

2-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3), Benzoat des 1-Methyl-cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C \begin{matrix} \swarrow C(CH_3) \cdot CH_2 \\ \searrow CO - CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Methyl-cyclopenten-(1)-ol-(2)-on-(3) (E II 7, 527), Benzoylchlorid und Pyridin in Benzol (ROJAHN, RÜHL, *Ar.* 1926, 223). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle. F: 37—41°. Kp_{20} : ca. 210°.

3-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4), Benzoat des 1-Methyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-ons-(4) $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C \begin{matrix} \swarrow CH \cdot CH \cdot CH_3 \\ \searrow CO \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 385). — Dickes Öl. $Kp_{0,3}$: 138—140°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium 4-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopentanon-(3).

1-Benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(2) $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C \begin{matrix} \swarrow CO \cdot CH_2 \\ \searrow CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH_2$. B. Aus 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) (E II 7, 528) und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, A. 485, 296). — Blättchen (aus Benzin). F: 84—85°. Leicht löslich in Äther und Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Wird in der Kälte durch alkoh. Salzsäure rasch, durch Ammoniak langsamer verseift (v. AU., B., H., A. 485, 296). Gibt mit Anilin 1-Anilinomethylen-cyclohexanon-(2) (Syst. Nr. 1604) (v. AU., B.,

H., A. 435, 296). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung je nach den Bedingungen das entsprechende Phenylhydrazon (F: ca. 80° [Zers.]) oder 2-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., B., H., A. 435, 316).

Semicarbazon $C_{15}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C_6H_5 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (Bad 190°) (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, A. 435, 280, 298). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Geht beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid, beim Behandeln mit Eisessig in Alkohol oder beim Sättigen einer Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit Kohlendioxyd bei —10° in 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid über (v. AU., B., H.). Liefert beim Kochen mit 1 Mol 2-Nitro-benzoylhydrazin in Alkohol 1-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., A. 453, 228).

3-Methyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(2) $C_{15}H_{16}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > CH_2$. B. Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) (E II 7, 533) durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, A. 435, 297) oder durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung in Äther (SEN, MONDAL, *J. indian chem. Soc.* 5, 626; C. 1929 I, 1101). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 84—85° (v. AU., B., H.), 85° (S., M.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in warmem Methanol und Alkohol, schwer löslich in Petroläther (v. AU., B., H.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung (v. AU., B., H.; S., M.). Wird durch Mineralsäuren sehr rasch, durch Natronlauge oder Ammoniak langsamer verseift (v. AU., B., H.). Gibt mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure das entsprechende Phenylhydrazon $C_{21}H_{22}O_3N_2$ (F: ca. 125°) und überwiegende Mengen 7-Methyl-1-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol, bei längerer Reaktionsdauer nur dieses (v. AU., B., H., A. 435, 318).

Semicarbazon $C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C_6H_7(\text{CH}_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186° (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, A. 435, 301), 175° (SEN, MONDAL, *J. indian chem. Soc.* 5, 627; C. 1929 I, 1101). Unlöslich in Wasser, Äther, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Methanol, leicht in heißem Chloroform (v. AU., B., H.).

3-Methyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(6) $C_{15}H_{16}O_3 =$

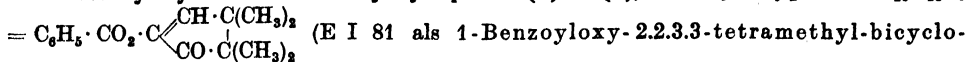
$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > CH_2$. B. Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) (E II 7, 534) durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, v. SASS, WITTEKINDT, A. 444, 204) oder durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung in Äther (SEN, MONDAL, *J. indian chem. Soc.* 5, 627; C. 1929 I, 1101). — Nadeln (aus Benzin). F: 96—97° (v. AU., v. S., W.), 95° (SEN, M.). Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin (v. AU., v. S., W.). — Liefert beim Behandeln mit Methylhydrazinacetat in eiskaltem verdünntem Alkohol 2.5-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., v. S., W., A. 444, 217).

Semicarbazon $C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C_6H_7(\text{CH}_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 183° und 193° (v. AUWERS, v. SASS, WITTEKINDT, A. 444, 206); F: 183—184° (SEN, MONDAL, *J. indian chem. Soc.* 5, 627; C. 1929 I, 1101). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leicht in Benzol (v. AU., v. S., W.). — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad 5-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid, beim Erwärmen mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure 5-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid (v. AU., v. S., W.).

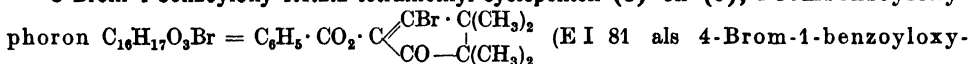
2.4-Dimethyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(6) $C_{16}H_{18}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > CH \cdot CH_3$. B. Aus 2.4-Dimethyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) (E II 7, 537) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, v. SASS, WITTEKINDT, A. 444, 205). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 87—88°. — Wird beim Kochen mit Benzol, Benzin oder Äther zersetzt. Liefert bei der Einw. von Methylhydrazin in Alkohol + Äther oder in essigsaurer Lösung 2.4.6-Trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol und geringere Mengen 1.4.6-Trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., v. S., W., A. 444, 218; vgl. v. AU., Mitarb., A. 469, 62). Beim Kochen mit 2-Methyl-semicarbazid in verd. Alkohol entsteht ebenfalls vorwiegend 2.4.6-Trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., v. S., W.; v. AU., Mitarb.). — Phenylhydrazon $C_{22}H_{24}O_3N_2$. F: 103—106° (v. AU., v. S., W., A. 444, 211).

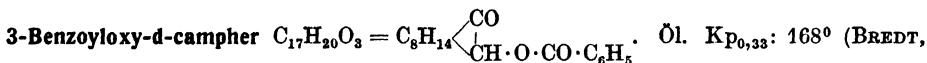
Semicarbazon $C_{17}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C_6H_8(\text{CH}_3)_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 190° (v. AUWERS, v. SASS, WITTEKINDT, A. 444, 207). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzin, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig. — Geht beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure oder mit Eisessig in 4.6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol, beim Behandeln mit kalter wäßrig-alkoholischer Natronlauge in 4.6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid über.

4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5), Benzoyloxyphoron $C_{16}H_{18}O_3$ 

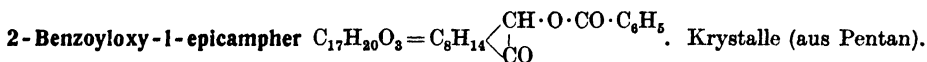
[0.1.2]-pentanon-(5) formuliert). Zur Konstitution vgl. INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1928, 372, 377, 378, 1869. — B. Aus 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (E II 8, 18) und Benzoylchlorid in Pyridin (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1928, 389; vgl. FRANCIS, WILLSON, *Soc.* 108 [1913], 2244). Bei der Reduktion von 3-Brom-4-benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (s. u.) mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (I., SH., *Soc.* 1928, 389). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 68° (I., SH.). D_4^{20} : 1,056; D_4^{25} : 1,043; D_4^{30} : 1,026; D_4^{35} : 1,010; Oberflächenspannung bei 75°: 32,42, bei 93°: 30,82, bei 117°: 28,81, bei 131,5°: 27,76 dyn/cm (SUGDEN, *Soc.* 1928, 414). Parachor: SV. Gibt mit Eisenchlorid in wäbr. Alkohol keine Färbung (I., SH.). — Reagiert nicht mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung und mit Brom in Chloroform (I., SH., *Soc.* 1928, 389). Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von wenig Eisen(II)-sulfat in wäbr. Aceton $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetramethyl-glutarsäure und Benzoesäure (I., SH., *Soc.* 1928, 1873). Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäbr.-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung, anfangs bei 60°, erhält man das Lacton der $\alpha'.\alpha'$ -Dioxy- $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -tetramethyl-glutarsäure (E II 3, 494) und Benzoesäure (I., SH., *Soc.* 1928, 1872). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-(3) (S. 129) (I., SH., *Soc.* 1928, 1871). Beim Erwärmen mit wäbr.-alkoholischer Kalilauge und folgenden Ansäuern entsteht 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (I., SH., *Soc.* 1928, 389). Gibt beim Aufbewahren mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat in Alkohol niedrigerschmelzendes 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandion-(3.4)-oxim-(3) (E II 7, 539); beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat erhält man 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandion-(3.4)-dioxim (E II 7, 539) (I., SH., *Soc.* 1928, 399).

3-Brom-4-benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5), Brombenzoyloxy-

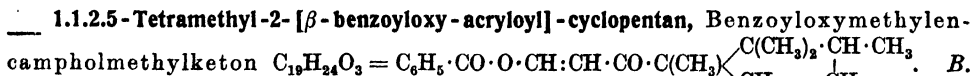
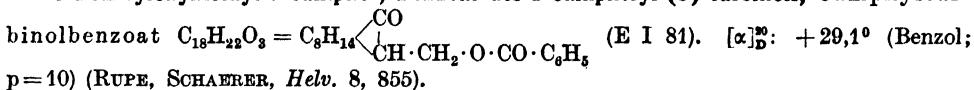
2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) formuliert). Zur Konstitution vgl. INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1928, 1870. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92° (I., SH., *Soc.* 1928, 386, 387). D_4^{20} : 1,264; D_4^{30} : 1,248; D_4^{35} : 1,231; D_4^{40} : 1,216; Oberflächenspannung bei 95,5°: 33,22, bei 117°: 31,23, bei 136°: 29,66, bei 162°: 27,35 dyn/cm (SUGDEN, *Soc.* 1928, 414). Parachor: SV. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (I., SH., *Soc.* 1928, 389).



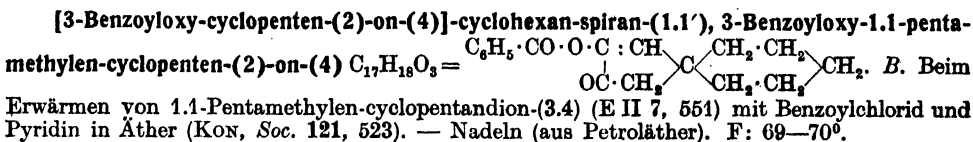
J. pr. [2] 121, 171). — Scheidet an feuchter Luft Benzoesäure ab.



F: 84—85° (BREDT, *J. pr.* [2] 121, 171).

3-Benzoyloxymethyl-d-campher, Benzoat des d-Campheryl-(3)-carbinols, Camphylcar-

Aus Oxymethylenecampholmethylylketon (E II 7, 543) und Benzoylchlorid in Pyridin bei ca. 40° (RUPE, PERRET, *Helv.* 9, 106). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Geht bei 1jährigem Aufbewahren in Benzoesäure und 1.3.5-Tricamphoyl-benzol über.



Erwärmen von 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(3.4) (E II 7, 551) mit Benzoylchlorid und Pyridin in Äther (KON, *Soc.* 121, 523). — Nadeln (aus Petroläther). F: 69—70°.

2-Benzoyloxymethylen-1-epicampher $C_{18}H_{20}O_3 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C:CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Beim Schütteln von 2-Oxymethylen-1-epicampher (E II 7, 560) mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 119, 1099). — Tafeln (aus Benzin). F: 105—106°.

3-Benzoyloxymethylen-d-campher $C_{18}H_{20}O_3 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C:CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. Hochschmelzende Form (H 150). $[\alpha]_{546,1}^{20} + 175^\circ$ (Alkohol; c = 0,4) (KIPPING, POPE, *Soc.* 1926, 1079).

4-Chlor-2-benzoyloxy-benzaldehyd, O-Benzoyl-4-chlor-salicylaldehyd $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 98,5° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1741).

4-Brom-2-benzoyloxy-benzaldehyd, O-Benzoyl-4-brom-salicylaldehyd $C_{14}H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 3041).

4-Jod-2-benzoyloxy-benzaldehyd, O-Benzoyl-4-jod-salicylaldehyd $C_{14}H_9O_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot CHO$. B. Aus dem Silbersalz des 4-Jod-2-oxy-benzaldehyds und Benzoylchlorid (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 3043). — F: 62°.

2-Chlor-3-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Krystalle (aus Alkohol). F: 88° (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1926, 150).

6-Nitro-3-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. F: 104—105° (MASON, *Soc.* 127, 1199).

4,4'-Dibenzoyloxy-benzaldazin $C_{28}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N-]_2$ (H 151). Über die Eigenschaften der kristallinen-flüssigen Schmelze vgl. FRIEDEL, *Ann. Physique* [9] 18 [1922], 456; vgl. a. VORLÄNDER, FISCHER, *B.* 63 [1930], 2508.

2-Fluor-4-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3F = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3F \cdot CHO$. Hellgelbe Nadeln. F: 63° (HODGSON, NIXON, *Soc.* 1929, 1635).

2-Chlor-4-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 96,5° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 1742).

2-Jod-4-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot CHO$. F: 112° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* 1927, 3043).

2-Benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 81). Geht beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd oder Chlorwasserstoff-Eisessig in Flavon über (SIMONIS, *Z. ang. Ch.* 39, 1462).

ω -Chlor-2-benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. B. Durch Erhitzen von ω -Chlor-2-oxy-acetophenon mit Benzoylchlorid auf 150° (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 354). — Krystalle (aus Benzin oder Methanol). F: ca. 81—82°. — Liefert beim Kochen mit Anilin in Xylol 3-Anilino-flavon (Syst. Nr. 2483).

4-Benzoyloxy-acetophenon $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5° (COOK, CHAMBERS, *Am. Soc.* 43, 339).

ω -Benzoyloxy-acetophenon, Phenacylbenzoat, Benzoessäure-phenacylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 151; E I 81). B. Beim Erhitzen von α -Benzoyloxy-benzoylessigsäure-äthylester (Syst. Nr. 1403) mit Wasser im Rohr auf 200° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1548).

4-Chlor- ω -benzoyloxy-acetophenon, [4-Chlor-phenacyl]-benzoat $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. B. Durch Kochen von 4-Chlor- ω -brom-acetophenon mit Benzoessäure und Soda in verd. Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1047). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118,6°. Löslichkeit in 60%igem Alkohol: J., R.

4-Brom- ω -benzoyloxy-acetophenon, [4-Brom-phenacyl]-benzoat $C_{15}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1048). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119°. Löslichkeit in 64%igem Alkohol: J., R.

4-Jod- ω -benzoyloxy-acetophenon, [4-Jod-phenacyl]-benzoat $C_{15}H_{11}O_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4I$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1051). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126,5°. Löslichkeit in ca. 70%igem Alkohol: J., R.

α -Benzoyloxy-propiophenon, Benzoat des Methylbenzoylcarbinols $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 82). B. Neben dem Benzoat des dl-Phenylacetylcarbinols beim Behandeln von dl-Phenylacetylcarbinol (E II 8, 105) mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° (FAWORSKY, TEMNIKOWA, *Bl.* [5] 2 [1935], 269; v. AUWERS, LUDEWIG, MÜLLER, *A.* 526 [1936], 163). — F: 108—109° (F., T.; v. AU., L., M.).

Benzoat des di-Phenylacetylcarbinols $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. B. s. im vorangehenden Artikel. — F: 51,5—52,5° (FAWORSKY, TEMNIKOWA, *Bl.* [5] 2 [1935], 269). 52—53° (v. AUWERS, LUDEWIG, MÜLLER, *A.* 526 [1936], 163).

4-Benzoyloxy-2-methyl-acetophenon, Benzoat des 4-Acetyl-m-kresols $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle. F: 52—53° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 90). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° 4-Oxy-2-methyl-acetophenon, 2-Oxy-4-methyl-acetophenon, Benzoesäure und wenig 4-Oxy-2-methyl-benzophenon.

ω -Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon, Benzoat des 2-Chloracetyl-p-kresols $C_{16}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (H 152; E I 82). Beim Kochen mit Anilin in Toluol (H 152) bildet sich außer ω -Benzoylanilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Syst. Nr. 1877; vgl. H 14, 238) auch 3-Anilino-6-methyl-flavon (Syst. Nr. 2483); die Bildung des Flavonderivats ist von der Reaktionstemperatur abhängig; es entsteht bei Ausführung der Reaktion in siedendem Benzol nur in geringer Menge, in siedendem Xylol als Hauptprodukt (v. AUWERS, JORDAN. *J. pr.* [2] 107, 330, 345; vgl. AUWERS, *A.* 364 [1909], 169). Analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin in siedendem Toluol oder Toluol + Xylol (AU., *A.* 364, 172; v. AU., *J.*, *J. pr.* [2] 107, 350), während bei den Umsetzungen mit 4-Brom-anilina und mit o- und m-Toluidin in siedendem Toluol + Xylol nur 3-Arylamino-6-methyl-flavone gebildet werden (v. AU., *J.*, *J. pr.* [2] 107, 347, 350).

Methyl-[3-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton, 3-Benzoyloxy-benzylacetone $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Farbloses Öl. $Kp_{4,5}$: 222—223° (MURAI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 152; *C.* 1925 II, 1746).

Semicarbazone $C_{18}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 162—162,5° (MURAI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 152; *C.* 1925 II, 1746).

Methyl-[4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton, 4-Benzoyloxy-benzylacetone $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72,5—73,5° (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 23).

6-Benzoyloxy-3-methyl-propiophenon, Benzoat des 2-Propionyl-p-kresols $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ (E I 82). F: 97° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* 429, 218). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Ligroin, löslich in Äther. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 92°; das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt rasch erhitzt bei 159—160°.

Oxim $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Methanol). F: 138—138,5° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* 429, 218). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Natronlauge und in konz. Salzsäure.

ω -Benzoyloxymethylen-acetophenon, [β -Benzoyloxy-vinyl]-phenyl-keton $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Oxy-methylenacetophenon (E II 7, 611) in Äther (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* 58, 536). — Nadeln (aus Methanol). F: 75—75,5° (v. AU., SCH.) Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Methanol und Eisessig, fast unlöslich in Benzin und Petroläther. — Wird beim Aufbewahren mit Eisessig oder alkoh. Salzsäure nicht verändert (v. AU., SCH.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in wäbr. Aceton Benzoesäure und Phenylglyoxylsäure (v. AU., MAUSS, *A.* 452, 196). Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in neutraler alkoholisch-wässriger Lösung selbst bei —15° Benzoyl-acetaldehyd- ω -semicarbazone (E II 7, 612) (v. AU., OTTENS, *B.* 58, 2072); reagiert analog mit Benzhydrazid in Alkohol (v. AU., M., *J. pr.* [2] 117, 335) und mit α -Benzoyl-phenylhydrazin in Äther (v. AU., M., *J. pr.* [2] 117, 325). Gibt mit Methylhydrazin in Äther 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol und geringere Mengen 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol (v. AU., SCH., *B.* 58, 540; vgl. v. AU., M., *A.* 452, 195). Bei der Umsetzung mit Methylhydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von etwas Natronlauge in Alkohol erhält man α -Methyl- α -[β -benzoyl-vinyl]- β -[4-nitro-benzyliden]-hydrazin (Syst. Nr. 2079) (v. AU., M., *A.* 452, 195, 210). ω -Benzoyloxymethylen-acetophenon gibt mit Phenylhydrazin in Äther bei 0° labiles α -Phenyl- α -[β -benzoyl-vinyl]-hydrazin (Syst. Nr. 2079) und 1,3-Diphenyl-pyrazol (v. AU., SCH., *B.* 58, 537; v. AU., M., *A.* 452, 198); in Eisessig erhält man 1,3-Diphenyl-pyrazol und sehr geringe Mengen einer Verbindung vom F: 164—166° (v. AU., M., *A.* 452, 205). Beim Aufbewahren mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig oder Propylalkohol entsteht 5-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-pyrazol (v. AU., M., *A.* 452, 204); beim Kochen mit 2 Mol 4-Nitro-phenylhydrazin in Propylalkohol bildet sich Benzoyl-acetaldehyd-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (Syst. Nr. 2068) (v. AU., M., *A.* 452, 193, 206).

Benzoyloxymethylen-phenylacetaldehyd $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CHO$. B. Aus Oxy-methylen-phenylacetaldehyd (E II 7, 613) und Benzoylchlorid in Sodalösung (RUPE, HUBER, *Helv.* 10, 846; vgl. R., KNUP, *Helv.* 10, 307). — Krystalle (aus Äther). F: 72° (R., H.). — Färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb und verschmiert (R., H.). Gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgenden Zersetzung mit Eiswasser und verd. Salzsäure eine Verbindung $C_{11}H_{12}O$ (E II 8, 152 Z. 14 v. o.) und Benzoesäure (R., H., *Helv.* 10, 857).

5-Benzoyloxy-hydrindon-(1) $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH_2$. B. Durch Erhitzen von 5-Oxy-hydrindon-(1) mit Benzoylchlorid auf 120° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, A. 429, 245). — Krystallpulver (aus Benzol + Nitrobenzol oder Pyridin + Alkohol). Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer in anderen Lösungsmitteln. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei $180-181^\circ$.

4-Benzoyloxy-benzylidenacetone, Methyl-[4-benzoyloxy-styryl]-keton $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen. F: $130-131^\circ$ (MANNICH, MERZ, Ar. 1927, 22).

2-Benzoyloxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3), Benzoat der Enolform des Methylbenzylglyoxals $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO \cdot CH_3) : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus der Ketonform und der Ketoenolform des Methylbenzylglyoxals (E II 7, 622) und Benzoylchlorid in Pyridin (MOURET, A. ch. [10] 14 [1930], 356). — Nadeln (aus Methanol). F: $82-83^\circ$ (M., C. r. 186, 505; A. ch. [10] 14, 356).

4-Methyl- ω -benzoyloxymethylen-acetophenon, [β -Benzoyloxy-vinyl]-p-tolyl-keton $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 4-Methyl- ω -oxymethylen-acetophenon (E II 7, 624) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, J. pr. [2] 117, 331). — Prismen (aus Methanol). F: $86-87^\circ$. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas schwerer in Methanol und Alkohol. — Liefert mit Phenylhydrazin in Äther α -[β -p-Tolulyl-vinyl]-phenylhydrazin (Syst. Nr. 2079).

2-Benzoyloxymethyl-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82° (RUPE, WIELAND, Helv. 9, 1004).

7-Benzoyloxy-4-methyl-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4(CH_3) < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH_2$ (E I 82). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 247° , das 4-Nitro-phenylhydrazon bei 299° (Zers.) (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, A. 429, 230, 234).

5-Benzoyloxy-1-phenyl-penten-(4)-on-(3), α -Benzyl- α' -benzoyloxymethylen-aceton $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Analog α -Benzyl- α' -benzoyloxymethylen-aceton (s. u.) (RUPE, MÜLLER, Helv. 4, 860). — Nadeln (aus Alkohol). F: $99-100^\circ$. Leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und Benzin.

Methyl-[4-benzoyloxy- α -methyl-styryl]-keton, α -Methyl- α -[4-benzoyloxy-benzyliden]-acetone $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124° bis 125° (IWAMOTO, Bl. chem. Soc. Japan 2, 55; C. 1927 I, 2730; II, 1471).

α -Benzyl- α' -benzoyloxymethylen-aceton $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Kupfersalz des α -Benzyl- α' -oxymethylen-acetons (E II 7, 627) und Benzoylchlorid in Pyridin bei -5° (RUPE, MÜLLER, Helv. 4, 852). — Triklone Krystalle (aus Äther oder Aceton beim Verdunsten), Blättchen (aus Alkohol). F: 73° . Leicht löslich in Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Benzin. — Wird beim Aufbewahren in Gegenwart von etwas Pyridin in Benzoesäure, α -Benzyl- α' -oxymethylen-aceton und Alkohol gespalten. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol + Äther α -Methyl- α' -benzyl-aceton und Benzoesäure.

7-Benzoyloxy-3,4-dimethyl-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4(CH_3) < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ CO \end{smallmatrix} > CH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 106° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, A. 429, 243). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei $221-222^\circ$.

7-Benzoyloxy-2,4-dimethyl-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4(CH_3) < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$ (E I 82). Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, A. 429, 239). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 232° .

α -Amyrenonyl-benzoat, Keto- α -amyrin-benzoat, Oxy- α -amyrin-benzoat $C_{37}H_{52}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{47}O$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SPRING, VICKERSTAFF, Soc. 1937, 249; RUZICKA, LEUENBERGER, SCHELLENBERG, Helv. 20 [1937], 1273; BEYNON, SHARPLES, SPRING, Soc. 1938, 1234. — B. Durch Oxydation von α -Amyrin-benzoat mit Chromsäure in siedendem Eisessig (ROLLETT, SCHMIDT, M. 45, 521). Durch Benzoylierung von α -Amyrenonol („Oxy- α -amyrin“, H 6, 594) (Ro., SCH.). — Blättchen (aus Aceton). F: 263° (unkorr.) (Ro., SCH.).

3-[α -Benzoyloxy-benzyliden]-d-campher, Benzoat der Enolform des 3-Benzoyl-d-camphers, Dibenzoylcampher $C_{24}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ C : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ (H 152). Zur Bildung aus Natriumcampher und Benzoylchlorid in Toluol (H 152) vgl. HALLER, PALFRAY, C. r. 178, 1649; LOWRY, MACCONKEY, BURGESS, Soc. 1928, 1336. — $[\alpha]_D^{20} : +158,0^\circ$ (Benzol;

p = 10) (RUPE, A. 428, 195). Rotationsdispersion in Benzol: R. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 200—220° Benzoylcamppholsäure, 3-Benzoyl-d-campher und Benzoessäure (H., P., C. r. 178, 1651).

3-Chlor-4-benzoyloxy-benzophenon $C_{20}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — B. In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Chlor-anisol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (HAYASHI, J. pr. [2] 123, 293, 295). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—84,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Petroläther.

Desylbenzoat, Benzoin-benzoat, O-Benzoyl-benzoin $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 153). B. Neben überwiegenden Mengen des niedriger schmelzenden Stilbendioldibenzoats bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Stilbendiolkalium (E II 6, 989) in Äther (SCHEUING, HENSLE, A. 440, 82). Aus Benzoylmandelsäure-nitril bei der Einw. von Kotarnin in Alkohol (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, Soc. 105 [1914], 1464), von Natriumäthylat-Lösung und von Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (GREENE, R. ROBINSON, Soc. 121, 2186, 2187).

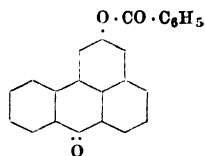
4-Benzoyloxy-3-methyl-benzophenon, Benzoat des 4-Benzoyl-o-kresols $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 153 als Benzoessäure-[x-benzoyl-o-tolyl]-ester beschrieben; zur Konstitution vgl. die bei 4-Benzoyl-o-kresol, E II 8, 193 zitierte Literatur). — B. Durch Benzoylierung von 4-Benzoyl-o-kresol (ORNDORFF, McNULTY, Am. Soc. 49, 996). Durch Kondensation von o-Kresol mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub (O., McN.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96°.


ω -[4-Benzoyloxy-benzyliden]-acetophenon, 4-Benzoyloxy-chalkon $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 104—105° (VORLÄNDER, B. 58, 127). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange-gelb.

4-Benzoyloxy- ω -benzyliden-acetophenon, 4'-Benzoyloxy-chalkon $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 142° (VORLÄNDER, B. 58, 127).

ω -Benzoyloxy- ω -benzyliden-acetophenon, α -Benzoyloxy-chalkon, Benzoat der Enolform des Phenylbenzylglyoxals $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO \cdot C_6H_5):CH \cdot C_6H_5$ (E I 82). B. Aus der Ketonform und der Ketoenolform des Phenylbenzylglyoxals (E II 7, 687) und Benzoylchlorid in Pyridin (MOUREU, A. ch. [10] 14 [1930], 357). — F: 108—109°.

Bz 2 - Benzoyloxy - benzanthron $C_{24}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 215—216° (I. G. Farbenind., D.R.P. 455955; Frdl. 16, 1406). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich-braun und fluoresciert braun. — Liefert beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid und Natriumchlorid bei 220—240° 1-Oxy-3,4;8,9-dibenzo-pyrenchinon-(5.10) (E II 8, 429).



Benzoat des 1-Phenyl-2-[acenaphthenyl-(5)]-äthanol-(1)-ons-(2) $C_{27}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_{10}H_6$  Krystalle (aus Alkohol). F: 156° (RUGGLI, JENNY, Helv. 10, 237).

α -Oxy- β -benzoyloxy-propionaldehyd, β -Benzoyl-glycerinaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$. B. Neben α -Oxy- α' -benzoyloxy-aceton beim Behandeln von Glycerin- α -benzoat mit Brom und Sodalösung bei 30—40° (AOYAMA, J. pharm. Soc. Japan 1927, Nr. 539, S. 11; C. 1927 II, 249). — F: 106—110°. — Gibt mit Natriumdisulfid eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_4 + NaHSO_3 + \frac{3}{4}H_2O$.

Oxim $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot OH$. Blättchen. F: 117—118° (AOYAMA, J. pharm. Soc. Japan 1927, Nr. 539, S. 11; C. 1927 II, 249).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 160—162° (AOYAMA, J. pharm. Soc. Japan 1927, Nr. 539, S. 11; C. 1927 II, 249).

α -Oxy- α' -benzoyloxy-aceton, Benzoyl-dioxyaceton $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Neben β -Benzoyl-glycerinaldehyd beim Behandeln von Glycerin- α -benzoat mit Brom und Sodalösung bei 30—40° (AOYAMA, J. pharm. Soc. Japan 1927, Nr. 539, S. 11; C. 1927 II, 249). — Ist als Semicarbazon (S. 137) isoliert.

α, α' -Dibenzoyloxy-aceton, Dibenzoyl-dioxyaceton $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Dioxyaceton und Benzoylchlorid in Pyridin (H. O. L. FISCHER, TAUBE, BAER, B. 60, 481). Beim Kochen von α, α' -Dichlor-aceton mit Kaliumbenzoat in Alkohol (VAN ROMBURGH, Versl. Akad. Amsterdam 31 [1922], 655; C. 1924 I, 159). — Nadeln (aus Alkohol).

F: 121° (F., T., B.), 120° (VAN R.). Unlöslich in Wasser und Sodalösung (VAN R.). — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme (VAN R.). — Phenylhydrazon $C_{23}H_{20}O_4N_2$. F: 69—70° (F., T., B.).

α -Oxy- α' -benzoyloxy-aceton-semicarbazon $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 156—158° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 11; C. 1927 II, 249).

Monobenzoat des 1-Methyl-1-[β , γ -dioxy-propyl]-cyclohexanons-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2 (?)$. Krystalle (aus Äther). F: 140—141° (korr.) (CORNUBERT, *C. r.* 172, 983; *Bl.* [4] 31, 708).

2,5-Dibenzoyloxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-dibenzoat, Dibenzoylgentisinaldehyd $C_{21}H_{14}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107° (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 2340). — 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{27}H_{19}O_6N_3$. F: 272°.

4-Oxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-benzoat, 3-Benzoyl-protocatechualdehyd $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. B. Aus 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechualdehyd durch Behandeln mit 1n-Kalilauge in Aceton oder besser durch Erwärmen mit 80%iger Essigsäure und 5n-Salzsäure auf dem Wasserbad (PACSU, v. VARGHA, *B.* 59, 2823). — Krystalle (aus 40%igem Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Ligroin und Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Phenylhydrazon. F: 192°.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, Isovanillinbenzoat, Benzoylisoanillin $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ (H 155). B. Durch Behandeln von 3-Benzoyl-protocatechualdehyd mit 1,5 Mol Diazomethan in Äther unter Kühlung (PACSU, v. VARGHA, *B.* 59, 2824). — Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

4-Acetoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, 4-Acetyl-3-benzoyl-protocatechualdehyd $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$. B. Durch Schütteln von 3-Benzoyl-protocatechualdehyd mit Acetanhydrid und 1n-Kalilauge in Äther bei 0° (PACSU, v. VARGHA, *B.* 59, 2823). — Säulen (aus Alkohol). F: 68°. — Phenylhydrazon. F: 166°.

3-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd, 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechualdehyd $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$. B. Durch Behandeln von 3-Acetyl-protocatechualdehyd mit Benzoylchlorid und 1n-Kalilauge in Aceton bei —18° (PACSU, v. VARGHA, *B.* 59, 2822). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit 1n-Kalilauge in Aceton oder besser beim Erwärmen mit 80%iger Essigsäure und 5n-Salzsäure 3-Benzoyl-protocatechualdehyd. — Phenylhydrazon. F: 158°.

ω -Chlor-5-methoxy-2-benzoyloxy-acetophenon $C_{16}H_{13}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. B. Beim Erhitzen von ω -Chlor-2-oxy-5-methoxy-acetophenon (E I 8, 617) mit Benzoylchlorid auf 145° (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] 107, 352). — Prismen (aus Methanol). F: 96—97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Methanol und Benzin. — Liefert beim Kochen mit Anilin in Xylol oder Xylol + Toluol 3-Anilino-6-methoxy-flavon (Syst. Nr. 2536).

ω -Oxy-4-benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus der Natriumverbindung des 4, ω -Dioxy-acetophenons und Benzoylchlorid in wäbr. Natronlauge (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1465). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

4, ω -Dibenzoyloxy-acetophenon $C_{22}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus der Natriumverbindung des 4, ω -Dioxy-acetophenons und Benzoylchlorid in wäbr. Natronlauge (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1466). — Tafeln (aus Alkohol). F: 180—182°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzylacetat, Isozingeronbenzoat $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 55,5—56,5° (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 19). K_p : 235—236° (MURAI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 154; C. 1925 II, 1746).

Semicarbazon $C_{19}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 140—140,5° (MURAI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 154; C. 1925 II, 1746).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-pentanon-(3), Äthyl-1-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 134; C. 1925 II, 1744).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-hexanon-(3), Propyl-1-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107,5—108,5° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 136; C. 1925 II, 1744).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-heptanon-(3), Butyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{21}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91—91,5° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 138; C. 1925 II, 1744).

5-Methyl-1-[3-methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-hexanon-(3), Isobutyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{21}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 81,5—82,5° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 140; C. 1925 II, 1744).

4.4-Dimethyl-1-[3-methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-pentanon-(3), tert.-Butyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{21}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 57,5—58° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 141; C. 1925 II, 1744).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-octanon-(3), n-Amyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{23}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 79,5—80° (MURAI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 14, 146; C. 1925 II, 1746), 78,5—79,5° (NOMURA, EL CHOI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 17, 709; C. 1928 II, 1325).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-nonanon-(3), n-Hexyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{23}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* 2, 230; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 16, 566; C. 1927 I, 726; II, 2186), 74,5—75° (N., EL CHOI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 17, 710; C. 1928 II, 1325).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-decanon-(3), n-Heptyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton, Dihydroshogaol-benzoat, Benzoyl-dihydroshogaol $C_{24}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 63—64° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* 2, 230; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 16, 571, 592; C. 1927 I, 726; II, 2186).

Semicarbazon $C_{25}H_{33}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 103,5—104,5° (NOMURA, TSURUMI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 16, 572; C. 1927 II, 2186).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-undecanon-(3), n-Octyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{25}H_{32}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 45—46°, Kp₂: 240—242° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* 2, 230; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 16, 575; C. 1927 I, 726; II, 2186).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-dodecanon-(3), n-Nonyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton $C_{26}H_{34}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 51—52° (NOMURA, TSURUMI, *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 16, 578; C. 1927 II, 2186).

3-Methoxy-2-benzoyloxy-benzylidenacetone, Methyl-[3-methoxy-2-benzoyloxy-styryl]-keton $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 120° (HEILBRON, WHITWORTH, *Soc. 123*, 243).

4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzylidenacetone, Benzoylisovanillyliden-acetone $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115° (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 18).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzylidenacetone, Benzoylvanillyliden-acetone $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 121—122° (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 25).

6-Benzoyloxy-3-methyl-benzoylacetone, Benzoat des 4-Methyl-2-acetoacetyl-phenols (2-Acetoacetyl-p-kresols) $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Bei kurzem Kochen von 4-Methyl-2-[β -amino-crotonoyl]-phenol-benzoat (s. u.) mit Alkohol und 2n-Schwefelsäure (WITTIG, BLUMENTHAL, B. 60, 1090). — Löst sich in 2n-Natronlauge mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine weinrote Färbung.

Benzoat des 4-Methyl-2-[β -amino-crotonoyl]-phenols $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C(NH_2) \cdot CH_3$. B. Aus 4-Methyl-2-[β -amino-crotonoyl]-phenol (E II 8, 332) und Benzoylchlorid in 2n-Natronlauge (WITTIG, BLUMENTHAL, B. 60, 1090). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 162° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 170—180° 6-Methyl-3-acetyl-flavon. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von 2.6-Dimethyl-chromon. Gibt bei kurzem Kochen mit Alkohol und 2n-Schwefelsäure das Benzoat des 2-Acetoacetyl-p-kresols. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 2n-Natronlauge bildet sich 5-Methyl-salicylsäure.

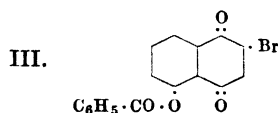
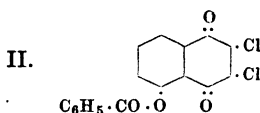
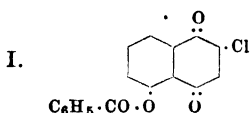
n-Heptyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-styryl]-keton, [Benzoylvanillyliden-methyl]-n-heptyl-keton $C_{24}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 71,5—72,5° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* 2, 231; *Sci. Rep. Tōhoku Univ.* 16, 587; C. 1927 I, 726; II, 2186).

n-Octyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-styryl]-keton, [Benzoylvanillyliden-methyl]-n-octylketon $C_{25}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_8H_5(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 78—78,5° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* 2, 231; *Sci. Rep. Tohoku Univ.* 16, 588; *C.* 1927 I, 726; II, 2186).

Benzoylylängonol $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{13}H_{13}O_2(?)$ s. E II 8, 340.

2-Chlor-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_9O_4Cl$, Formel I. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 222° (WHEELER, NAIMAN, *Am. Soc.* 44, 2332).

2,3-Dichlor-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_7O_4Cl_2$, Formel II. Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 225° (WHEELER, DAWSON, McEWEN, *Am. Soc.* 45, 1973). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Benzol.



2-Brom-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_7O_4Br$, Formel III. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 222° (WHEELER, NAIMAN, *Am. Soc.* 44, 2332). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

4-Methoxy-benzoin-benzoat, Benzanisoin-benzoat, 4-Methoxy-benzoylbenzoin $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GREENE, *Soc.* 1926, 329. — B. Durch raschen Zusatz von etwas mehr als 1 Mol Natriumäthylat-Lösung zu kalten alkoholischen Lösungen von je 1 Mol Benzoylmandelsäure-nitril und Anisaldehyd (G., ROBINSON, *Soc.* 121, 2189; G., *Soc.* 1926, 329, 333) oder O-Benzoyl-4-methoxy-mandelsäure-nitril und Benzaldehyd (G.). — Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: 119,5—120,5° (G., R.; G.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist erst farblos und wird beim Aufbewahren grünblau, beim Erwärmen olivgrün (G., R., *Soc.* 121, 2195). — Gibt bei längerer Einw. von kalter Natriumäthylat-Lösung 4-Methoxy-benzoin (G., *Soc.* 1926, 329).

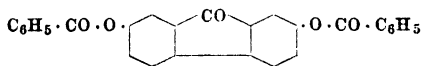
4'-Methoxy-benzoin-benzoat, 4'-Methoxy-benzoylbenzoin $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. In geringer Menge bei raschem Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol Natriumäthylat-Lösung zu einer Lösung von je 1 Mol Benzoylmandelsäure-nitril und Anisaldehyd in kaltem Alkohol (GREENE, *Soc.* 1926, 329, 334). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 127° bis 128°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen über Rotbraun in ein dunkles Grünlichbraun übergehender Farbe. — Gibt bei längerer Einw. von kalter Natriumäthylat-Lösung 4-Methoxy-benzoin (G., *Soc.* 1926, 329).

3'-Methoxy-4'-benzoyloxy-2-methyl-benzophenon $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 98° (MANIWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 515, S. 5; *C.* 1925 I, 2375).

Benzoat des 1-[β-Amino-crotonoyl]-naphthols-(2) $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH: C(NH_2) \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von 1-[β-Amino-crotonoyl]-naphthol-(2) (E II 8, 360) mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WITTIG, BLUMENTHAL, *B.* 60, 1088, 1093; vgl. SCHNEIDER, BODE, *B.* 56, 1046). — Krystalle (aus Benzol). F: 159° (Zers.) (W., BL.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° 3-Acetyl-5,6-benzo-flavon (W., BL.). Geht beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure in 2-Methyl-5,6-benzo-chromon über (W., BL.).

2,6-Dimethyl-2,6-bis-[2-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-heptanon-(4) $C_{37}H_{38}O_5 = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2CO$. F: 130° (NIEDERL, CASTY, *M.* 51, 91).

2,7-Dibenzoyloxy-fluorenon $C_{27}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 241° (korr.) (COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* 180, 1667; *C., A. ch.* [10] 14 [1930], 45).



4-Methoxy-ω-[4-benzoyloxy-benzyliden]-acetophenon, 4'-Methoxy-4-benzoyloxy-chalkon $C_{23}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (VORLÄNDER, *B.* 58, 128).

4-Benzoyloxy-ω-anisyliden-acetophenon, 4-Methoxy-4'-benzoyloxy-chalkon $C_{23}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (VORLÄNDER, *B.* 58, 128).

4,4'-Dibenzoyloxy-chalkon $C_{26}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 157). Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 183° (VORLÄNDER, *B.* 58, 128). Verhalten der unterkühlten Schmelze: V.

ω -Benzoyloxy- ω -anisyliden-acetophenon, 4-Methoxy- α -benzoyloxy-chalkon, Benzoat der Enolform des Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-glyoxals $C_{23}H_{18}O_4$ =

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot O > C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus der Ketonform oder der niedrigerschmelzenden Enolform des Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-glyoxals (E II 8, 381) und Benzoylchlorid in Pyridin (MOUREU, A. ch. [10] 14 [1930], 357). — Nadeln (aus Benzol). F: 164—165° (Maquennescher Block). Sehr schwer löslich in Äther und Alkohol.

5-Chlor-2-benzoyloxy-dibenzoylmethan, 5-Chlor-2-benzoyloxy- ω -benzoyl-acetophenon $C_{22}H_{16}O_4Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Natriumsalz des 5-Chlor-2-oxy-dibenzoylmethans und Benzoylchlorid in Benzol (WITTIG, A. 446, 196). — Nadeln (aus Methanol). F: 128,5—129,5°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 84). B. Beim Kochen von 1-Brom-2-benzoyloxy-anthrachinon mit Kupferpulver in Tetralin (HARDACRE, PERKIN, Soc. 1929, 186).

1-Chlor-2-benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_4Cl$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 228—230° (HARDACRE, PERKIN, Soc. 1929, 187). — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Naphthalin und folgenden Verseifen mit siedender 1%iger methylalkoholischer Kalilauge 2.2'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1').

1-Brom-2-benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_4Br$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 229—230° (HARDACRE, PERKIN, Soc. 1929, 186). — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Tetralin 2-Benzoyloxy-anthrachinon, in Naphthalin (nach Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge) 2.2'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1').

3-Jod-2-benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_4I$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2I \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 185° (HARDACRE, PERKIN, Soc. 1929, 189). — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Naphthalin und folgenden Behandeln mit siedender methylalkoholischer Kalilauge und mit Acetanhydrid in Pyridin 3.3'-Diacetoxy-dianthrachinonyl-(2.2') (E II 8, 598).

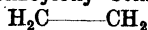
1-Benzoyloxy-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 192—193° (EDER, WIDMER, BÜTLER, Helv. 7, 353). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4-Benzoyloxy-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blaß gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 228—229° (EDER, WIDMER, BÜTLER, Helv. 7, 354). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.3'-Dibenzoyloxy-dibenzylidenacetone, 2.3'-Dibenzoyloxy-distyrylketon $C_{31}H_{22}O_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Prismen. F: 112—113° (BUCK, HEILBRON, Soc. 121, 1097).

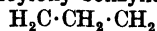
4.4'-Dibenzoyloxy-dibenzylidenacetone, 4.4'-Dibenzoyloxy-distyrylketon $C_{31}H_{22}O_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 208° (VORLÄNDER, B. 58, 130).

1.3-Bis-[4-benzoyloxy-benzyliden]-cyclopentanone-(2) $C_{33}H_{24}O_5$ =



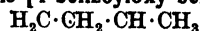
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot CO \cdot C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 157). Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol); in der unterkühlten Schmelze tritt eine weitere Krystallmodifikation auf. F: 236° (korr.); die Schmelze ist bis 239° (korr.) enantiotrop krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, B. 58, 132).

1.3-Bis-[4-benzoyloxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{34}H_{26}O_5$ =



$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot CO \cdot C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol); in der unterkühlten Schmelze tritt eine weitere Krystallmodifikation auf. F: 222° (korr.); die Schmelze ist bis 261° (korr.) enantiotrop krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, B. 58, 133).

1-Methyl-2.4-bis-[4-benzoyloxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) $C_{38}H_{28}O_5$ =



$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot CO \cdot C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blaßgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 162° (korr.); die Schmelze ist bis 195—196° (korr.) enantiotrop krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, B. 58, 134).

Capsanthin-dibenzoat $C_{54}H_{40}O_5$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{40}H_{36}O$ s. H 30, 104.

2,4-Dioxy-6-benzoyloxy-benzaldehyd, Phloroglucinaldehyd-2-benzoat, 2-Benzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 2,4,6-Trioxy-benzaldehyd und Benzoylchlorid in verd. Kalilauge bei -5° (ROBERTSON, ROBINSON, STRUTHERS, *Soc.* 1928, 1457; vgl. R., R., *Soc.* 1927, 1713). Beim Sättigen einer Lösung von Phloroglucin-monobenzoat und wasserfreier Blausäure in absol. Äther mit Chlorwasserstoff und nachfolgenden Verseifen mit Natriumacetat-Lösung bei 80° (R., R., St.). — Prismen (aus Chloroform). *F*: $198-200^\circ$ (unter Rotfärbung) (R., R.; R., R., St.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Chloroform, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff (R., R.). Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine weinrote Färbung (R., R.).

2-Oxy-6-methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd, 2-Methyl-4-benzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Neben 2-Methoxy-4,6-dibenzoyloxy-benzaldehyd beim Behandeln von 2,4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd mit Benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* 10, 793). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). *F*: 85° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. Färbt Eisenchlorid-Lösung tiefbraunrot.

2,4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzaldehyd, 4,6-Dimethyl-2-benzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 2,4-Dioxy-6-benzoyloxy-benzaldehyd mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton (ROBERTSON, ROBINSON, STRUTHERS, *Soc.* 1928, 1457). Aus 2-Oxy-4,6-dimethoxy-benzaldehyd und Benzoylchlorid in warmer Natronlauge (R., R., St.). — Nadeln mit $0,5 H_2O$ (aus Essigester). *F*: 148° . Schwer löslich in Alkohol. — Ziemlich beständig gegen siedende Natronlauge.

2-Methoxy-4,6-dibenzoyloxy-benzaldehyd, 6-Methyl-2,4-dibenzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* s. o. im Artikel 2-Oxy-6-methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd. — *F*: 131° (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* 10, 793).

3,4,5-Tribenzoyloxy-benzaldehyd, Gallusaldehyd-tribenzoat, Tribenzoylgallusaldehyd $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3 C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Benzoylieren von 3,4,5-Trioxo-benzaldehyd im Wasserstoffstrom (ROSEN MUND, PFANNKUCH, *B.* 55, 2361). Aus Tribenzoylgallussäurechlorid durch Umsetzung mit Anilin, Erwärmen des entstandenen Anilids mit PCl_5 , Reduktion des Phenylimidchlorids mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Hydrolyse mit verd. Salzsäure (SONN, MEYER, *B.* 58, 1101). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: $127-128^\circ$ (Zers.) (S., M.). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser (S., M.). — 4-Nitro-phenylhydrazon. *F*: $232-233^\circ$ (Zers.) (R., Fr.).

2,4 (oder 2,6) - Benzoyloxy-6 (oder 4) - benzoyloxy-acetophenon, 2 (oder 4) - Benzoyl-phloracetophenon $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Oxy-4,6-dibenzoyloxy-acetophenon bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Phloracetophenon in verd. Natronlauge (SONN, BÜLOW, *B.* 58, 1696). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: ca. $177-178^\circ$. Leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkali unter Verseifung. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

2-Oxy-4,6-dibenzoyloxy-acetophenon, 2,4-Dibenzoyl-phloracetophenon $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_2(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus absol. Alkohol). *F*: $109-110^\circ$ (SONN, BÜLOW, *B.* 58, 1696). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Alkali unter Verseifung. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

2,4-Dioxy- ω -benzoyloxy-acetophenon, ω -Benzoyloxy-resacetophenon $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoyloxyessigsäure-nitril (E I 9, 88) und Resorcin in absol. Äther unter Eiskühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2338). — Tafeln (aus absol. Alkohol). *F*: $202-203^\circ$. Leicht löslich in Aceton, Essigester und heißem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief bräunlichviolette, in dicker Schicht rote Färbung.

2,4-Diacetoxy- ω -benzoyloxy-acetophenon, ω -Benzoyloxy-resacetophenon-diacetat $C_{16}H_{14}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von ω -Benzoyloxy-resacetophenon mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2338). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: $112-113^\circ$.

3,6-Dibenzoyloxy-2-n-undecyl-benzochinon-(1,4), Embelin-dibenzoat $C_{31}H_{34}O_6$, Formel I auf S. 142. *B.* Aus Embelin (E II 8, 452) und Benzoylchlorid in Pyridin (HEFFTER, FEUERSTEIN, *Ar.* 238 [1900], 21; KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 6 [1929], 581). — *F*: $97-98^\circ$ (H., F.; K., R., D.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalien (H., F.).

Dioxim $C_{31}H_{38}O_6N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C_6H(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2(N \cdot OH)_2$. Nadeln (aus Aceton). *F*: 139° (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 6 [1929], 584). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe.

2-Methoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-2-methyläther-1-benzoat $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO_2C_6H_5)(OCH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. s. im folgenden Artikel. Entsteht ferner aus Alizarin-2-methyläther und Benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform (PERKIN, STOREY, *Soc.* 1928, 230, 240). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 266—268°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 1%iger alkoholischer Kalilauge Alizarin-2-methyläther.

1-Methoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-1-methyläther-2-benzoat $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Neben geringeren Mengen Alizarin-2-methyläther-1-benzoat durch Einw. von Diazomethan auf Alizarin-2-benzoat in Tetrachloräthan (PERKIN, STOREY, Soc. 1928, 240). — Gelbe Prismen. F: 203—205°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 1%iger methylalkoholischer Kalilauge Alizarin-1-methyläther.

1-Acetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-1-acetat-2-benzoat $C_{23}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Alizarin-2-acetat und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (PERKIN, STOREY, Soc. 1928, 239). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 172—174°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig auf 100° Alizarin-2-benzoat.

1.2-Dibenzoyloxy-anthrachinon, Alizarindibenzoat, Dibenzoylalizarin $C_{28}H_{16}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (vgl. H 160; E I 85). GREEN (Soc. 1927, 2931) erhielt durch Umsetzung von Alizarin mit Benzoylchlorid in Pyridin oder durch Kochen von Thionylalizarin mit Benzoylchlorid eine stabile Form (rötliche Prismen; F: 187°), durch Erhitzen von Thionylalizarin mit Benzoessäureanhydrid in Nitrobenzol auf 170° eine labile Form (gelbliche Krystalle aus Benzol; F: 160°), die sich bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in die stabile Form umwandelte.

2-Brom-1.4-dibenzoyloxy-anthrachinon, 2-Brom-chinizarin-dibenzoat $C_{28}H_{15}O_6Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 264° (BRASS, HEIDE, B. 57, 106 Anm. 9).

2.3-Dibrom-1.4-dibenzoyloxy-anthrachinon, 2.3-Dibrom-chinizarin-dibenzoat $C_{28}H_{14}O_6Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Br_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol) (BRASS, HEIDE, B. 57, 114). — Wird durch konz. Schwefelsäure quantitativ verseift.

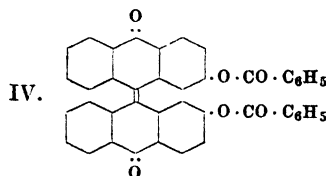
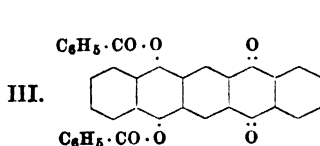
1.5 - Dibenzoyloxy - anthrachinon, Anthrarufin - dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 342° (kort.) (VORLÄNDER, Ph. Ch. 105, 243 Anm.).

3'-Methoxy-2.4'-dibenzoyloxy-dibenzylidenacetone, Dibenzoat des Salicyliden-vanillylidenacetons $C_{32}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 175—176° (GLASER, TRAMER, J. pr. [2] 116, 335). Löslich in Alkohol, Pyridin, Xylol und Chloroform.

Benzoat des Vanillyliden-diacetophenons $C_{31}H_{26}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (NOMURA, NOZAWA, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 7, 90; C. 1921 I, 1017).

1.3-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-4-benzoyl-butadien-(1.3)-ol-(1) $C_{37}H_{26}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):CH \cdot C(:CH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Anhydrosäure des 6-Phenyl-2.4-bis-[4-oxy-phenyl]-pyryliumsalze (Syst. Nr. 2520) in wäbr. Pyridin oder in Sodalösung (DILTHER, BURGER, B. 54, 829, 830). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 147°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösungen in Eisessig und alkoh. Salzsäure fluorescieren gelbgrün und werden nach einiger Zeit infolge Rückbildung der Anhydrosäure orange gelb; Abspaltung der Benzoylgruppen erfolgt auch bei der Einw. von Alkalilauge oder warmer Sodalösung. Gibt mit Pikrinsäure-Lösung 6-Phenyl-2.4-bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-pyryliumpikrat (Syst. Nr. 2428).

7.12-Dibenzoyloxy-pentacenchinon-(5.14), 2.3-Phthalyl-anthrahydrochinon-dibenzoat, Dibenzoyl-dinaphthantracen-monohydromonochinon $C_{36}H_{20}O_6$, Formel III. B. Durch Reduktion von Pentacendichinon-(5.12;7.14) (2.3-Phthalyl-anthrachinon) mit alk. $Na_2S_2O_4$ -Lösung bei ca. 95° und nachfolgendes Schütteln mit Benzoylchlorid in Leuchtgas-Atmosphäre (SEKA, SEKORA, M. 47, 521). — Orange gelbe Krystalle (aus Xylol). Zersetzt sich bei 350°.



In der Wärme leicht löslich in Nitrobenzol und Acetanhydrid, ziemlich leicht in Eisessig, Xylol und Benzol, schwer in Methanol; unlöslich in Äther und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und gibt mit Wasser einen violetten Niederschlag. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid bis zum gelinden Sieden 1.4.5-Triacetoxy-8-benzoyloxy-2.3;6.7-dibenzo-anthracen(?) (S. 126). Gibt mit alk. $Na_2S_2O_4$ -Lösung eine schwach violett gefärbte Kuppe.

2,2'-Dibenzoyloxy-dianthranyl-(9,9')-chinon-(10,10'), **2,2'-Dibenzoyloxy-dianthron**, Dibenzoyl-dioxydianthrachinon $C_{48}H_{24}O_8$, Formel IV auf S. 143. B. Durch Erhitzen von 2,2'-Dioxy-dianthranyl-(9,9')-chinon-(10,10') mit Benzoesäureanhydrid und Pyridin auf 210° (PERKIN, YODA, *Soc.* 127, 1887). — Gelbe Tafeln. F: 301—302° (unter Grünfärbung).

1.1.3.3-Tetrakis-benzoyloxymethyl-cyclopentanon-(2) $C_{37}H_{32}O_9 =$

$$\begin{array}{c} H_3C-CH_2 \\ | \\ (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 C \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \end{array}$$
 Nadeln (aus Aceton). F: 144° (korr.) (MANNICH, BROSE, *B.* 56, 844).

2.4.6-Trioxo- ω -benzoyloxy-acetophenon, ω -Benzoyloxy-phloracetophenon $C_{15}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)_3$. B. Beim Sättigen einer Lösung von Benzoyloxyessigsäurenitril (E I 9, 88) und Phloroglucin in Äther mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 50%igem Alkohol (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2340). — Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 234—235°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat auf 165—170° und folgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge 3.5.7-Trioxo-flavon (Galangin; Syst. Nr. 2557).

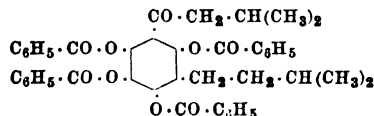
2.4.6-Triacetoxo- ω -benzoyloxy-acetophenon, ω -Benzoyloxy-phloracetophenon-triacetat $C_{21}H_{18}O_9 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. B. Beim Kochen von ω -Benzoyloxy-phloracetophenon mit Acetanhydrid und etwas Pyridin (HEAP, ROBINSON, *Soc.* 1926, 2340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°.

3.4.5-Trimethoxy- ω -benzoyloxy-acetophenon $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$. B. Bei 14-stdg. Erhitzen von 3.4.5-Trimethoxy- α -benzoyloxy-benzoylessigsäure-äthylester mit Wasser auf 200° im Rohr (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1550). — Prismen (aus Methanol). F: 98—100°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert bei der Hydrolyse mit Alkalien 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure und Benzoesäure. Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erhitzen rasch.

3.5-Dimethoxy-4-benzoyloxy- ω -benzoyloxy-acetophenon $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Dibenzoylperoxyd auf die Kaliumverbindung des 3.5-Dimethoxy-4-benzoyloxy-benzoylessigsäure-äthylesters in Benzol unter Eiskühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser im Rohr auf 160—170° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1557). — Prismen (aus Methanol). F: 105°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

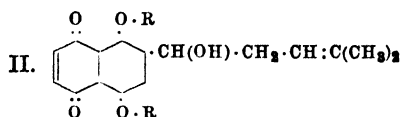
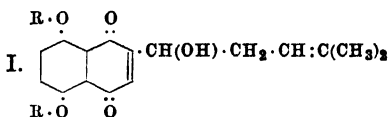
2.4.5.6-Tetrabenzoyloxy-3-isoamyl-isovalerophenon,

Humulohydrochinon-tetrabenzoat $C_{44}H_{40}O_9$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Humulohydrochinon (E II 8, 534) und Benzoylchlorid in Pyridin (WÖLLMER, *B.* 49 [1916], 792). — Prismen (aus Alkohol). F: 168°.



2'-Methoxy-2.4.ms-tribenzoyloxy-desoxybenzoin, Tribenzoat des 2.4-Dioxy-2'-methoxybenzoin $C_{30}H_{26}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3 C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Prismen (aus Eisessig). F: 141—142° (ISHIDATE, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 542, S. 47; *C.* 1927 II, 251).

5.8-Dibenzoyloxy-2 (bzw. 6) - [α -oxy- δ -methyl- γ -pentenyl] - naphthochinon - (1.4), Shikonin-dibenzoat $C_{30}H_{24}O_7$, Formel I bzw. II ($R = CO \cdot C_6H_5$). B. Durch Einw. von Benzoyl-



chlorid auf das Natriumsalz des Shikonins (E II 8, 543) in Äther unter Eiskühlung oder auf Shikonin in Pyridin + Äther unterhalb 25° (MAJIMA, KURODA, *Acta phytoch.* 1, 53; *C.* 1922 III, 677). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

Bis-[3-methoxy-4-benzoyloxy- β -phenäthyl]-keton, Dibenzoat des α,α' -Divanillyl-acetons $C_{38}H_{30}O_7 = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2 CO$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 129—130° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 14, 124; *C.* 1925 II, 1745).

1.3-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-2-benzoat, 2-Benzoyl-anthragallol $C_{27}H_{12}O_6 = C_6H_4(CO)_2 C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Erwärmen von Anthragallol-3-acetat-2-benzoat oder von Anthragallol-2-acetat-3 (oder 1)-benzoat mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 100° (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1411). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Tetrachloräthan). F: 241—243°. Löslich in Sodalösung mit roter Farbe. — Liefert mit Diazomethan

in Äther + Aceton Anthragallol-2,3-dimethyläther-1-benzoat und die (durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge nachgewiesenen) Benzoate des Anthragallol-1,2-dimethyläthers und des Anthragallol-1,3-dimethyläthers. Gibt mit Acetanhydrid in eiskaltem Pyridin Anthragallol-1,3-diacetat-2-benzoat, in Gegenwart von Kaliumacetat bei gewöhnlicher Temperatur Anthragallol-3-acetat-2-benzoat, in Gegenwart von Pyridin bei Siedetemperatur Anthragallol-triacetat.

1-Oxy-3-methoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-3-methyläther-2-benzoat $C_{22}H_{16}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Anthragallol-3-methyläther in Chloroform bei 0° (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1413). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). *F.*: 221—223°. — Liefert bei der Einw. von Diazomethan in Äther + Aceton Anthragallol-2,3-dimethyläther-1-benzoat und (durch Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge nachgewiesenes) Anthragallol-1,3-dimethyläther-2-benzoat. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin zwei isomere Anthragallol-3-methyläther-acetat-benzoate (s. u.).

2,3-Dimethoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-2,3-dimethyläther-1-benzoat $C_{22}H_{16}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Anthragallol-2-benzoat oder auf Anthragallol-3-methyläther-2-benzoat in Äther + Aceton (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1411, 1413). — Blaß grüngelbe Nadeln (aus Aceton). *F.*: 216—218°. — Gibt beim Kochen mit 1%iger methylalkoholischer Kalilauge Anthragallol-2,3-dimethyläther.

1-Oxy-3-acetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-3-acetat-2-benzoat $C_{23}H_{14}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Anthragallol-2-acetat-3(oder 1)-benzoat bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Anthragallol-2,3-diacetat in Chloroform bei 0° (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1410). Durch Behandlung von Anthragallol-2-benzoat mit Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig Kaliumacetat bei gewöhnlicher Temperatur (P., ST., *Soc.* 1929, 1411). — Goldgelbe Tafeln (aus Aceton). *F.*: 203—206°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 100° Anthragallol-2-benzoat.

Anthragallol-2-acetat-3(oder 1)-benzoat $C_{23}H_{14}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 100° Anthragallol-2-benzoat (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1411). Gibt mit Acetanhydrid in eiskaltem Pyridin Anthragallol-1,2(oder 2,3)-diacetat-3(oder 1)-benzoat (s. u.).

Höhererschmelzendes Anthragallol-3-methyläther-acetat-benzoat $C_{24}H_{16}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben dem niedrigererschmelzenden Isomeren beim Kochen von Anthragallol-3-methyläther-2-benzoat mit Acetanhydrid und Pyridin (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1413). — Tief grünlichgelbe Tafeln (aus Aceton). *F.*: 214—217°.

Niedrigererschmelzendes Anthragallol-3-methyläther-acetat-benzoat $C_{24}H_{16}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Mikroskopische Blättchen (aus Aceton). *F.*: 195—196° (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1413).

1,3-Diacetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-1,3-diacetat-2-benzoat $C_{25}H_{16}O_8 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Anthragallol-2-benzoat oder Anthragallol-3-acetat-2-benzoat in eiskaltem Pyridin (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1411). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). *F.*: 211—213°.

Anthragallol-1,2(oder 2,3)-diacetat-3(oder 1)-benzoat $C_{25}H_{16}O_8 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Anthragallol-2-acetat-3(oder 1)-benzoat in eiskaltem Pyridin (PERKIN, STORY, *Soc.* 1929, 1411). — Gelbe Nadeln. *F.*: 203—205°. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure auf 100° Anthragallol-2-benzoat.

1,7-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-2-benzoat $C_{21}H_{12}O_6 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Green. *B.* Durch Erhitzen von 7-Chlorsulfinyloxy-1,2-thionylidioxy-anthrachinon (E II 8, 557) mit Benzoesäure auf 170° (GREEN, *Soc.* 1926, 2201). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Tetrachloräthan). *F.*: 203—205°. Schwer löslich in siedendem Eisessig und Benzol, leichter in heißem Toluol, sehr leicht in siedendem Tetrachloräthan.

b) Präparat von Perkin, Storey. *B.* Durch vorsichtige Hydrolyse von 1,7-Diacetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon (PERKIN, STOREY, *Soc.* 1928, 237). — Gelbe Tafeln oder Prismen (aus Methanol oder Tetrachloräthan). *F.*: 272—273°. — Liefert mit Diazomethan in Tetrachloräthan 1,7-Dimethoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon und 2,7-Dimethoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon.

2,7-Dimethoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-2,7-dimethyläther-1-benzoat $C_{23}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 1,7-Dimethoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon bei der Einw. von Diazomethan auf 1,7-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon in Tetrachloräthan (PERKIN, STOREY, *Soc.* 1928, 231, 237). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Eisessig). *F.*: 209—211°. — Liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Oxy-2,7-dimethoxy-anthrachinon.

1.7-Dimethoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-1.7-dimethyläther-2-benzoat $C_{23}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 201—203° (PERKIN, STOREY, *Soc.* 1928, 237). — Liefert beim Kochen mit 2%iger methylalkoholischer Kalilauge 2-Oxy-1.7-dimethoxy-anthrachinon.

1.7-Diacetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-1.7-diacetat-2-benzoat $C_{25}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf 1-Oxy-2.7-diacetoxy-anthrachinon in Chloroform unter Kühlung (PERKIN, STOREY, *Soc.* 1928, 229, 236). — Bläßgelbe Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 201—203°. — Liefert bei vorsichtiger Hydrolyse 1.7-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon.

1.5.6-Tribenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Morindon-tribenzoat $C_{36}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 86). Zur Konstitution vgl. JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 287; BHATTACHARYA, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] 10, 6; C. 1927 II, 1476. — F: 233—234° (korr.) (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 287).

Emodin-dibenzoat $C_{26}H_{18}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4O_2(CH_3)(OH)$ (H 162). F: 224° (GUNTON, BEAL, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 680; C. 1923 I, 1515).

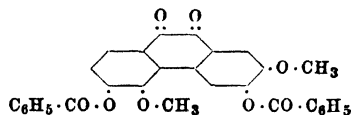
3.3'-Dimethoxy-4.4'-dibenzoyloxy-dibenzylidenacetone, Dibenzoat des Divanillylidenacetons $C_{33}H_{26}O_7 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH]_2CO$. Farblose Nadeln (aus Alkohol, Benzol, Aceton oder Schwefelkohlenstoff); F: 192° (GLASER, TRAMER, *J. pr.* [2] 116, 343). Gelbe Krystalle (aus Methanol oder Aceton); F: 191° (korr.) (VORLÄNDER, KOCH, B. 62, 538).

[d-Glucose]-monobenzoat, Vacciniin $C_{13}H_{16}O_7$ (E I 86) und andere Benzoessäure-Derivate der Glucose (H 162; E I 87) s. Syst. Nr. 4753 E (vgl. H 81, 122, 123).

[d-Galaktose]-pentabenzoat $C_{41}H_{32}O_{11}$ (H 162) s. Syst. Nr. 4753 K (vgl. H 81, 306).

Benzoessäure-Derivate der Fructose (H 162; E I 87) s. Syst. Nr. 4753 N (vgl. H 81, 336).

2.5-Dimethoxy-3.6-dibenzoyloxy-phenanthrenchinon, Dibenzoysinomenolchinon $C_{30}H_{20}O_8$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von Dibenzoysinomenol (S. 125) mit Chromsäure in Eisessig (GOTO, SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4, 169; C. 1929 II, 1927). — Zinnoberrote Prismen. F: 211°.



1.5-Dioxy-4.8-dibenzoyloxy-2.6-dimethyl-anthrachinon (?), Dibenzoat des 1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinons $C_{30}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von 1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon mit überschüssigem Benzoessäureanhydrid auf 130—135° (FLUMIANI, M. 45, 46). — Nadeln (aus Benzol). F: 220°.

3-Benzoyloxy-1.7-bis-[3-methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-heptatrien-(1.3.6)-on-(5), Tribenzoat der Enolforn des Curcumins, Benzoylcurcumin $C_{44}H_{32}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Curcumin (E II 8, 588) und Benzoylchlorid in Pyridin (PERKIN, PHIPPS, *Soc.* 85 [1904], 63; RAO, SHINTRE, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 54 T; C. 1928 II, 903). — Citronengelbe Nadeln oder bläßgelbe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 176—178° (P., PH.), 175—177° (R., SH.).

α,β -Bis-[2-benzoyloxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen $C_{44}H_{34}O_8 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH=]_2$. B. Aus α,β -Bis-[2-oxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen und Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (DE DIESBACH, GUBSER, *Helv.* 11, 1118). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Enthält lufttrocken 3 H₂O. Zersetzt sich beim Trocknen bei 125°. Löst sich in Nitrobenzol mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

α,α' -Bis-[2-benzoyloxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylenglykol-dibenzoat $C_{58}H_{34}O_{12} = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (DE DIESBACH, GUBSER, *Helv.* 11, 1116). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Nimmt an der Luft 12 H₂O auf. 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Nitrobenzol; die Lösung ist violettrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. Unlöslich in Alkalien. [BÉGER]

Kupplungsprodukte aus Benzoessäure und an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelten Carbonsäuren.

Essigsäure-benzoessäure-anhydrid $C_9H_8O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 163). Die von VAN DER HAAR (R. 47, 321, 323, 324) und AUTENRIETH, THOMAE (B. 57, 427) gegen die Existenz dieser Verbindung vorgebrachten Argumente sind nach HURD, DULL (*Am. Soc.* 54 [1932], 3427;

s. a. KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 362) entkräftet. Doch tritt nach diesen Autoren schon bei 24-stdg. Stehen bei Raumtemperatur Disproportionierung ein.

Benzoessäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 164; E I 88). *B.* Zur Bildung aus Benzoessäure und Acetanhydrid (H 164) vgl. KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 359; AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 430; VAN DER HAAR, *R.* 47, 323, 324; HURD, DULL, *Am. Soc.* 54 [1932], 3427. Aus Natriumbenzoat durch Kochen mit 1—1,2 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULLICH, *Am. Soc.* 42, 607), durch Stehenlassen oder Stehenlassen und Destillieren des Gemisches mit 1 Mol Acetylchlorid (AU., TH., *B.* 57, 434) sowie durch Erhitzen mit $\frac{1}{3}$ Mol Benzotrichlorid auf 160—170° (A. WACKER, D.R.P. 368340; *Frdd.* 14, 251). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzylbenzoat im Rohr auf 340—350° (HURD, BENNETT, *Am. Soc.* 51, 1200, 1201). Bei der Einw. von Triphenylphosphin auf Dibenzoylperoxyd in Benzin in der Kälte (CHALLENGER, WILSON, *Soc.* 1927, 213). Benzoessäureanhydrid entsteht aus Benzoylchlorid (H 164, 165; E I 88): beim Behandeln mit Zinkwolle in Äthylacetat, neben anderen Produkten (ÖSTLING, *C.* 1921 I, 619), bei der Einw. von 1 Mol Natronlauge in Aceton (CAUDRI, *R.* 48, 786) und beim Erhitzen mit $\frac{1}{2}$ Mol Acetanhydrid oder Natriumacetat (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 350050; *C.* 1922 IV, 155; *Frdd.* 14, 261; vgl. ZETTSCHKE, Mitarb., *Helv.* 9, 181). Neben 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxdiazol beim Kochen von Azodibenzoyl (S. 219) mit Dekalin, Tetralin oder Naphthalin (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 123, 83).

Krystallisationsgeschwindigkeit unter hohem Druck: HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* 119, 347. F: 42—43° (OLIVIER, BERGER, *R.* 46, 616). K_{p15} : 205—208° (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 656); K_{p13} : 205—210° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 430). Ultraviolet-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1927, 781. Thermische Analyse des Systems mit Acetamid s. unten. Thermische Analyse des Systems mit Benamid (Eutektikum bei 37° und 91—92 Mol-% Benzoessäureanhydrid): KREMANN, MAUERMANN, OSWALD, *M.* 43, 337, 339. — Benzoessäureanhydrid explodiert heftig beim Erhitzen mit Silbernitrat (GHEORGHIU, *Ann. scient. Univ. Jassy* 11, 308—309; *C.* 1923 III, 1155). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante (\log_e) der Hydrolyse in 50%igem wäßrigem Aceton bei 40°: $7,9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; Salzsäure beschleunigt die Hydrolyse sehr wenig (OLIVIER, BERGER, *R.* 46, 616). Benzoessäureanhydrid gibt bei $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen mit überschüssigem Methanol fast quantitativ Benzoessäuremethylester und Benzoessäure (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 435). Wird durch Äthylalkohol (vgl. H 165) bei 1-stdg. Kochen vollständig, bei 3-tägigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur zu 30% in Äthylbenzoat und Benzoessäure übergeführt (AU., TH., *B.* 57, 427, 435). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante (\log_e) der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: $7,98 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2162). Reagiert mit Phenol bei Raumtemperatur nicht; bei kurzem Kochen entstehen quantitativ Phenylbenzoat und Benzoessäure (AU., TH.). Aus der Temperatur der primären Krystallisation abgeleitete Geschwindigkeit der Reaktion $(C_6H_5 \cdot CO)_2O + 2CH_3 \cdot CO_2H \rightleftharpoons 2C_6H_5 \cdot CO_2H + (CH_3 \cdot CO)_2O$ bei 77,5°: KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 359. Gleichgewichtskonstante $[Benzoessäure]^2[Acetanhydrid]/[Essigsäure]^2[Benzoessäureanhydrid]$ bei 77,5°: ca. 6,4 (KR., R.). Beim Leiten der Dämpfe von Acetanhydrid und Benzoessäureanhydrid über Thoriumoxyd bei 300° erhält man Acetophenon (CAMPARDOU, SÉON, *C.r.* 186, 592). Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + (C_6H_5 \cdot CO)_2O \rightleftharpoons 2C_6H_5 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot CN$ bei 98° (aus der Temperatur der primären Krystallisation abgeleitet): KR., Mitarb., *M.* 43, 345. Gibt beim Kochen mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid Benzoylchlorid (ADAMS, ULLICH, *Am. Soc.* 42, 606). Überschüssiges Benzoessäureanhydrid gibt mit Anthracen und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad, 9-Benzoyl-anthracen und geringe Mengen 9,10-Dibenzoyl-anthracen (COOK, *Soç.* 1926, 1285). Benzoessäureanhydrid liefert bei 16-stdg. Erhitzen mit 1,2,4-Tris-benzamino-buten-(1) (S. 189) auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° 4(bzw. 5)- β -Amino-äthyl]-2-phenyl-imidazol (VAN DER MERWE, *H.* 177, 307).

$C_{14}H_{10}O_3 + H_2SO_4$. *B.* Aus den Komponenten in Schwefelkohlenstoff (BERGMANN, RADT, *B.* 54, 1654). Nadeln oder Prismen. Schmilzt unscharf bei 70—72°, erstarrt bei 69°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in warmem Petroläther. Wird durch Wasser sofort gespalten.

Verbindung mit Acetamid $C_{14}H_{10}O_3 + C_2H_5ON$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (KREMANN, MAUERMANN, OSWALD, *M.* 43, 337). F: 84°. Bildet Eutektika mit Acetamid (bei ca. 68°; 25 Mol-% Benzoessäureanhydrid) und mit Benzoessäureanhydrid (bei ca. 36°; 93 Mol-% Benzoessäureanhydrid).

N-Diäthylbromacetyl-O-benzoyl-isoharnstoff(?) $C_{14}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5)_2$ (?). Vgl. N-Diäthylbromacetyl-N'-benzoyl-harnstoff, S. 172.

Benzoyloxyessigsäure, Benzoylglykolsäure $C_6H_5O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 167; E I 88). *B.* Bei der Oxydation von 1,6-Dibenzoyl-mannit mit Permanganat in siedendem Aceton (OHLÉ, Mitarb., *B.* 62, 2989; BRIGL, GRÜNER, *B.* 65 [1932], 641). Zur Bildung durch Behandlung

von Hippursäure mit Stickoxyden (H 167) vgl. B., G., B. 65, 645. — Krystalle (aus Ligroin). F: 112° (O., Mitarb.; B., G.)¹⁾. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther und Chloroform (O., Mitarb.). — Kaliumsalz $KC_6H_7O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). F: 227—228° (O., Mitarb.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzoylglykolsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 167). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, Ph. Ch. 118, 14.

Rechtsdrehender α -Benzoyloxy-propionsäuremethylester, l(+)-Benzoylmilchsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von l(–)-Milchsäuremethylester mit überschüssigem Benzoylchlorid (PATTERSON, LAWSON, Soc. 1929, 2049). — $K_{P_{13}}$: 145°. Dichten zwischen 16,5° (1,1474) und 98° (1,0703): P., L. $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$: +24,64° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 0° und 100°: P., L.

Links-drehender α -Benzoyloxy-propionsäuremethylester, d(–)-Benzoylmilchsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus d(+)-Milchsäuremethylester und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, RHINO, B. 57, 1553). Bei tropfenweiser Zugabe von Methanol zu d(–)-Benzoylmilchsäurechlorid in Pyridin in der Kälte (F., MARKERT, B. 60, 2458). — Optisch nicht einheitlich. $K_{P_{13}}$: 144—145° (F., RH.). D^{20} : 1,143; D^{80} : 1,116; D^{90} : 1,094 (F., M.). $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$: –17,0° (unverdünnt) (F., M.). Rotationsdispersion bei 19°: F., RH., B. 57, 1556, 1557; bei 20°, 60° und 80°: F., M., B. 60, 2456.

Inakt. α -Benzoyloxy-propionsäuremethylester, Benzoyl-dl-milchsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dl-Milchsäuremethylester und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, RHINO, B. 57, 1552). — $K_{P_{760}}$: 275—280°; $K_{P_{13}}$: 144—145°.

Rechtsdrehender α -Benzoyloxy-propionsäureäthylester, l(+)-Benzoylmilchsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch 12-stdg. Kochen von d(+)-p-Toluolsulfonyl-milchsäureäthylester mit Kaliumbenzoat in absol. Alkohol (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, Soc. 127, 412). — $K_{P_{12}}$: 153°. D_x^{20} : 1,112. $n_{D_{20}}^{25}$: 1,5006. $[\alpha]_D^{25}$: +24,56° (unverdünnt).

Links-drehender α -Benzoyloxy-propionsäureäthylester, d(–)-Benzoylmilchsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf d(+)-Milchsäureäthylester in Pyridin bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, RHINO, B. 57, 1553; vgl. KENYON, PHILLIPS, TURLEY, Soc. 127, 412). — $K_{P_{12}}$: 150° (F., RH.); $K_{P_{10}}$: 149° (K., PH., T.). D_x^{20} : 1,114 (K., PH., T.). $n_{D_{20}}^{25}$: 1,4973; $n_{D_{20}}^{25}$: 1,5010 (K., PH., T.). $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$: –22,0° (unverdünnt) (F., RH.); $[\alpha]_D^{25}$: –24,60° (unverdünnt) (K., PH., T.); $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$: –7,1° (in Tetrachloräthan; p=4,5) (F., RH., B. 57, 1556). Rotationsdispersion der reinen Substanz: F., RH.

Inakt. α -Benzoyloxy-propionsäureäthylester, Benzoyl-dl-milchsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 168). B. Aus dl-Milchsäureäthylester und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, RHINO, B. 57, 1552). — $K_{P_{760}}$: 282°; $K_{P_{12}}$: 150°.

Links-drehender α -Benzoyloxy-propionsäurepropylester, d(–)-Benzoylmilchsäurepropylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Umsetzung von d(–)-Benzoylmilchsäurechlorid mit Propylalkohol in Pyridin in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, B. 60, 2458). — Optisch nicht einheitlich. $K_{P_{11-12}}$: 157—159°.

Links-drehendes α -Benzoyloxy-propionylchlorid, d(–)-Benzoylmilchsäurechlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. B. Analog der folgenden Verbindung (FREUDENBERG, MARKERT, B. 60, 2457). — Nadeln. F: 24°. $K_{P_{12}}$: 135—137°. D^{20} : 1,213; D^{40} : 1,199; D^{65} : 1,179 (F., M.). $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$: –62,7° (unverd.); Rotationsdispersion bei 20°, 40° und 65°: F., M., B. 60, 2456.

Inakt. α -Benzoyloxy-propionylchlorid, Benzoyl-dl-milchsäurechlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. B. Aus Benzoyl-dl-milchsäure und Thionylchlorid (HELFERICH, KEINER, B. 57, 1618). — Nadeln. F: 24°. $K_{P_{17}}$: 135°.

Links-drehendes α -Benzoyloxy-propionsäureamid, d(–)-Benzoylmilchsäureamid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus d(+)-Milchsäureamid und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (FREUDENBERG, RHINO, B. 57, 1553). — F: 116—117°. $[\alpha]_{D_{20}}^{25}$: –60,1° (Ameisensäure; p=4,7), –62,2° (p=11,5 und 32). Rotationsdispersion in Ameisensäure: F., RH.

Inakt. α -Benzoyloxy-propionsäureamid, Benzoyl-dl-milchsäureamid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 168). B. Zur Bildung aus dl-Milchsäureamid und Benzoylchlorid vgl. FREUDENBERG, RHINO, B. 57, 1553. — Krystalle (aus Benzol). F: 116—117°.

d(–)-Benzoylmilchsäure-dimethylamid $C_{12}H_{18}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. B. Bei der Umsetzung von Dimethylamin mit d(–)-Benzoylmilchsäurechlorid in Äther bei –15° (FREUDENBERG, MARKERT, B. 60, 2458). — Optisch nicht einheitlich. Krystalle (aus

¹⁾ Der von ALOY, RABAUT (Bl. [4] 13, 458; E I 88) angegebene Schmelzpunkt 79° könnte auf einer Verwechslung mit Glykolsäure beruhen.

Äther). F: 128°. D_{135}^{25} : 1,078. $[\alpha]_{578}^{25}$: —37,3° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei 135°: F., M., B. 60, 2456.

Benzoyl-dl-milchsäure-dimethylamid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus Benzoyl-dl-milchsäurechlorid und Dimethylamin in Äther in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, B. 60, 2458). — F: 106°.

d(—)-Benzoylmilchsäure-diäthylamid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog d(—)-Benzoylmilchsäure-dimethylamid (FREUDENBERG, MARKERT, B. 60, 2458). — Optisch nicht einheitlich. Ölige Flüssigkeit. Kp_2 : 157—160°. D^{20} : 1,087; D^{40} : 1,067; D^{60} : 1,050. $[\alpha]_{578}^{20}$: —37,6° (unverdünnt).

Benzoyl-dl-milchsäure-diäthylamid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Kp_2 : 157—160° (FREUDENBERG, MARKERT, B. 60, 2458).

γ -Chlor- α -benzoyloxy-butyronitril $C_{11}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Aus γ -Chlor- α -oxy-butyronitril und Benzoylchlorid in Pyridin + Äther (CRAWFORD, KENYON, Soc. 1927, 400). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59°. Kp_{3-4} : 147°.

Akt.- α -Benzoyloxy-isocaprinsäure-äthylester, Benzoyl-l-leucinsäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Öl von terpeninartigem Geruch. Kp_{17} : 174—176° (KODAMA, Soc. 120, 220; C. 1922 I, 1377; 1924 I, 1173). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium-amalgam Isocaprinsäure-äthylester.

α -Oxy- β -benzoyloxy-propionsäure, β -Benzoyl-glycerinsäure $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von α -Benzoyl-glycerin mit Brom und Sodaauflösung bei 30—40° (AOYAMA, J. pharm. Soc. Japan 1927, Nr. 539, S. 11; C. 1927 II, 249). — Säulen. F: 141—142°.

Benzoessäure - lanocerinsäure - anhydrid $C_{37}H_{44}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_{29}H_{37}(OH)_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt. — B. Beim Kochen des Silbersalzes der Lanocerinsäure (E II 3, 271) mit Benzoylchlorid in Toluol (GRASSOW, Bio. Z. 148, 75). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 76°. Sehr leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol, in der Wärme löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Äther und Petroläther, sehr schwer in Methanol.

l(—)-Benzoyloxybernsteinsäure, l(—)-Benzoyläpfelsäure, Benzoyl-l-äpfelsäure $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 169). B. Durch Erwärmen von l(—)-Äpfelsäure mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, NOE, B. 58, 2406). — F: 162°. Zeigt in Acetonlösung schwache Linksdrehung.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 169). $Kp_{0,5}$: 152° (FREUDENBERG, NOE, B. 58, 2403). $[\alpha]_{578}^{20}$: —4,34°; $[\alpha]_{580}^{20}$: —10,45° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz: F., N.

Benzoyloxymethylen-bernsteinsäure-diäthylester $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 169). Nadeln (aus Alkohol). F: 58—59° (CARRIÈRE, A. ch. [9] 17, 47). Kp_{14} : 208—212°.

α -Äthyl- α' -benzoyloxymethylen-bernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus α -Äthyl- α' -formyl-bernsteinsäure-diäthylester (E II 3, 489) und Benzoylchlorid in Pyridin (CARRIÈRE, A. ch. [9] 17, 65). — Kp_{14} : 220°.

d(—)- $\alpha\alpha'$ -Dibenzoyloxy-bernsteinsäure, d(—)-Dibenzoyl-weinsäure, Dibenzoyl-d-weinsäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 170). Zur Bildung aus Dibenzoyl-d-weinsäureanhydrid vgl. ZETSCHE, HUBACHER, Helv. 9, 293. — Die wasserfreie Säure krystallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 138—140°; das Hydrat $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O$ bildet Nadeln (aus Benzol), F: 88—90°. $[\alpha]_D^{20}$: —118,5° (wasserfreie Säure in absol. Alkohol; p=5); $[\alpha]_D^{20}$: —115,8° (Hydrat in absol. Alkohol; p=2). — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{18}H_{12}O_8$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 190°. $[\alpha]_D^{15}$: —151,8° (Wasser; p=0,8). — Magnesiumsalz $MgC_{18}H_{12}O_8$. Krystalle. Zersetzt sich bei 220°. $[\alpha]_D^{20}$: —104,2° (Wasser; p=2).

d(+)-Benzoylweinsäure-dimethylester $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei allmählicher Einw. von Benzoylchlorid auf d(+)-Weinsäuredimethylester in Petroläther und mehrtägigem Kochen (WOOD, NICHOLAS, Soc. 1928, 1694). — Krystalle (aus Benzol). F: 78°. Dichte D_4^{20} zwischen 22° (1,2780) und 158° (1,1418): W., N. $[\alpha]_D^{20}$: +3,85° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 22° und 157°: W., N.

d(—)-Dibenzoylweinsäure-dimethylester, Dibenzoyl-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 170). Zur Bildung aus Dibenzoyl-d-weinsäure oder Dibenzoyl-d-weinsäureanhydrid und Methanol vgl. ZETSCHE, HUBACHER, Helv. 9, 295. — Nadeln (aus Äther, Methanol oder Ligroin). 100 g Alkohol lösen bei

15,6° 0,165 g, bei 25° 0,323 g (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* 1928, 1773). Dichte D_4^{20} zwischen 135,4° (1,1428) und 166,2° (1,1171): WOOD, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 1695. $[\alpha]_D^{17}$: —64,2° (unverdünnt) (W., N.); $[\alpha]_D^{18}$: —93,7° (Benzol; $p=4,3$) (Z., H.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 135,4° und 152,5°: W., N. Thermische Analyse des binären Systems mit Dibenzoyl-l-weinsäure-dimethylester s. u. bei Dibenzoyl-traubensäure-dimethylester.

d(+)-Benzoylweinsäure-diäthylester, Monobenzoyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 170). Zur Darstellung nach FRANKLAND, McCRAE, *Soc.* 73, 311 vgl. WOOD, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 1688. — Krystalle (aus Petroläther). F: 66,2° (korr.). Dichte D_4^{20} zwischen 28,6° (1,1943) und 192° (1,0424): W., N. $[\alpha]_D^{18}$: +19,13°; $[\alpha]_D^{16}$: +16,68° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 28,6° und 177,6°: W., N., *Soc.* 1928, 1689, 1700, 1701; W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 427 T; C. 1928 I, 1748.

d(—)-Dibenzoylweinsäure-diäthylester, Dibenzoyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 171). F: 63,5° (korr.) (WOOD, NICHOLAS, *Soc.* 1928, 1689). Dichte D_4^{20} zwischen 16,3° (1,1988) und 192,9° (1,0477): W., N. $[\alpha]_D^{18}$: —59,30° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 16,9° und 161,4°: W., N.; W., *J. Soc. chem. Ind.* 46, 427 T; C. 1928 I, 1748.

d(—)-Dibenzoylweinsäure-diisobutylester, Dibenzoyl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 171). B. Man erhitzt d(+)-Weinsäure-diisobutylester mit Benzoylchlorid zunächst auf 140—150°, dann auf 185° (PATTERSON, MOUNGILL, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* 39, 31; C. 1920 III, 130). — Kp₃: ca. 240°. D_4^{18} : 1,1800; $D_4^{17,1}$: 1,1360. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz sowie der Lösungen in Zimtaldehyd und in Äthylenbromid bei Temperaturen von 0° bis 181° bzw. von 0° bis 100°: P., M.

l(+)-Dibenzoylweinsäure-dimethylester, Dibenzoyl-l-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Thermische Analyse des binären Systems mit Dibenzoyl-d-weinsäure-dimethylester s. bei Dibenzoyl-traubensäure-dimethylester.

Dibenzoyl-traubensäure-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 144,5° (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* 1928, 1774). 100 g Alkohol lösen bei 15,6° 0,07 g, bei 25° 0,236 g. Thermische Analyse des binären Systems mit Dibenzoyl-d- und l-weinsäure-dimethylester (Eutektikum bei 130,4° und 94,5 Gew.-% Dibenzoyl-d- bzw. l-weinsäuredimethylester): F., C.

Dibenzoyl-traubensäure-diäthylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 105° (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* 1928, 1774).

Dibenzoyl-mesoweinsäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Eine von OHLE, Mitarb. (B. 62, 2989) so formulierte Verbindung ist als Benzoylglykolsäure (S. 147) erkannt worden.

γ -[3-Methoxy-phenoxy]- β -benzoyloxy- β -cyan-buttersäure-äthylester $C_{21}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CN) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus β -Oxy- γ -[3-methoxy-phenoxy]- β -cyan-buttersäure-äthylester (E II 6, 818) und Benzoylchlorid in Pyridin (PFEIFFER, WILLEMS, B. 62, 1246). — Grüngelbes Öl von esterartigem Geruch. Läßt sich unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillieren.

2-Benzoyloxy-nonadecan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester, Benzoylagaricinsäure-trimethylester $C_{32}H_{50}O_8 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. B. Aus Agaricinsäuretrimethylester (E II 3, 372) und Benzoylchlorid bei 170° (THOMS, VOGELSANG, A. 357 [1907], 158). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 39—40°.

Benzoessäure-dehydrohydantoinensäure-anhydrid $C_{10}H_8O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH:N \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Erhitzen von Benzoessäureanhydrid mit Dehydrohydantoinensäure (E II 3, 388) auf 220° (BILTZ, KOBEL, B. 54, 1816). In geringer Menge durch Einw. von siedendem Benzoylchlorid auf Dehydrohydantoinensäure (B., K.). — Gelbliche Nadelchen (aus Eisessig). Färbt sich bei 220° braun; F: ca. 252° (korr.; Zers.). Unlöslich in Natronlauge.

α -Allyl- α -[benzoyllactyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{19}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Durch Einw. von Benzoylmilchsäurechlorid auf die Natriumverbindung des α -Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (HELFERICH, KEINER, B. 57, 1617). — Läßt sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillieren.

Benzoessäureester von acyclischen Oxyaminen und Oxyaminocarbonsäuren.

Benzoessäure - [β -amino-äthylester], [β -Amino-äthyl]-benzoat, β -Benzoyloxy-äthylamin $C_6H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 172; E I 90). Liefert bei der Einw. auf S-Äthylisothioharnstoff in alkoh. Kalilauge und folgenden Benzoylierung in Sodalösung das Tribenzoat des β -Guanidino-äthylalkohols (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] 124, 166). Das Hydrobromid gibt beim Erhitzen mit Cyanamid in absol. Alkohol im Rohr auf 115° [β -Benzoyloxy-äthyl]-guanidin (F., F., F.).

[β -Dimethylamino-äthyl]-benzoat, Dimethyl-[β -benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 173; E I 90). Zur Bildung aus Benzoessäure-[β -chlor-äthylester] und Dimethylamin vgl. LYNN, LOFGREN, *J. am. pharm. Assoc.* 14, 970—972; *C.* 1926 I, 977. — Zur lokalanästhetischen Wirkung vgl. L., L.; v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1671.

Trimethyl-[β -benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoylcholin $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 173; E I 90). — Chlorid $C_{12}H_{18}O_3N \cdot Cl$. B. Beim Kochen von salzsaurem Cholin mit überschüssiger Benzoessäure (LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* 190 [1921], 292). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH und H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1137; Bd. II [1932], S. 331; vgl. auch LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* 190, 293—300; *C.* 1922 I, 103.

[β -Diäthylamino-äthyl]-benzoat, Diäthyl-[β -benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 173). Zur Bildung aus Benzoessäure-[β -chlor-äthylester] und Diäthylamin vgl. LYNN, LOFGREN, *J. am. pharm. Assoc.* 14, 970; *C.* 1926 I, 977. Aus β -Diäthylamino-äthylalkohol und Benzoylchlorid in Benzol unter Eiskühlung (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1534). — Kp_{15} : 156—158° (J., M.). — Zur anästhetischen Wirkung vgl. L., L. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{29}O_2N + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. F: 161° (J., M.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Triäthyl - [β -benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Triäthylcholinbenzoat $C_{15}H_{26}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1147. — Jodid $C_{15}H_{26}O_3N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 134° (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1534). Löslich in Wasser.

[β -Benzoyloxy-äthyl]-tripropyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{31}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1147.

Dimethyl-[β -benzoyloxy-äthyl]-isoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1148.

[β -Benzoyloxy-äthyl]-trisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{43}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1149.

Methyl-bis-[β -benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{19}H_{29}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot CH_3$ (H 173). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1149.

Dimethyl-bis-[β -benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{30}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ (vgl. H 174). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1150.

[β -Benzoyloxy-äthyl]-guanidin, [β -Guanidino-äthyl]-benzoat $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. B. Durch Erhitzen von Benzoessäure-[β -amino-äthylester]-hydrobromid mit Cyanamid in absol. Alkohol im Rohr auf 115° (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] 124, 167). — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

N-[β -Benzoyloxy-äthyl]-N'-allyl-thioharnstoff $C_{13}H_{19}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Benzoessäure-[β -amino-äthylester] mit Allylsenfö in alkoh. Kalilauge (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] 124, 165). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92°.

α -[Bis-(β -benzoyloxy-äthyl)-amino]-propionsäure, N,N-Bis-[β -benzoyloxy-äthyl]-dl-alanin $C_{21}H_{33}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. F: 42—43° (KIPRIANOW, *C.* 1927 I, 2655).

Trimethyl-[β -benzoyloxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoat des α -Methyl-cholins $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (vgl. E I 90). Letale Dosis für Mäuse: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 6 [1914/15], 485.

[γ -Methylamino-propyl]-benzoat, Methyl-[γ -benzoyloxy-propyl]-amin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Methyl-bis-[γ -benzoyloxy-propyl]-amin beim Erhitzen von [γ -Brom-propyl]-benzoat mit Methylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 690). — Öl. $K_{p_{10}}$: 144—145°.

[γ -Dimethylamino-propyl]-benzoat, Dimethyl-[γ -benzoyloxy-propyl]-amin $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$ (E I 91). Physiologische Wirkung: v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1667.

Trimethyl-[γ -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, γ -Homocholin-benzoat $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1151.

Methyl-bis-[γ -benzoyloxy-propyl]-amin $C_{21}H_{25}O_4N = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt aus [γ -Brom-propyl]-benzoat und Methylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 690). — Zähflüssigkeit. K_p : 268—272°. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Blättchen. *F.*: 137°.

Dimethyl-bis-[γ -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}O_5N = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 187° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 691).

β -[Methyl-(γ -benzoyloxy-propyl)-amino]-propionsäure-äthylester, $\{\gamma$ -[Methyl-(β -carboxy-äthyl)-amino]-propyl}-benzoat $C_{16}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β -Methylamino-propionsäure-äthylester mit [γ -Chlor-propyl]-benzoat auf 140—150° (Mc ELVAIN, *Am. Soc.* 46, 1726). — Hydrochlorid $C_{16}H_{23}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.*: 103—105°. Physiologische Wirkung: McE., *Am. Soc.* 46, 1724.

Trimethyl-[β -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoat des β -Methyl-cholins, β -Homocholin-benzoat $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1153.

Triäthyl-[β -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1154.

Tripropyl-[β -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{33}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1154.

[β -Benzoyloxy-propyl]-triisooamyl-ammoniumhydroxyd $C_{35}H_{45}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1155.

[β' -Chlor- β -amino-isopropyl]-benzoat, γ -Chlor- β -benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von *N*-Allyl-benzamid in feuchtem Chloroform unter Kühlung, neben [β , γ -Dichlor-propyl]-benzamid (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* 54, 1651). — Liefert bei der Behandlung mit Kalilauge *N*-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-benzamid. — Hydrochlorid $C_{10}H_{12}O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus Äther + Eisessig + etwas konz. Salzsäure), sechsseitige Prismen (beim Versetzen der heißen wäbr. Lösung mit konz. Salzsäure). Beide Formen schmelzen bei 191° (korr.). Die Nadeln sind ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Prismen sind in kaltem Wasser schwerer löslich als die Nadeln; leicht löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in warmem Essigester, schwer in Äther und Petroläther. — Pikrat $C_{10}H_{12}O_2NCl + C_6H_5O_7N_3$. *F.*: 181° (unkorr.) (BE., DREYER, *R.*, *B.* 54, 2145).

Trimethyl-[γ -chlor- β -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{20}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1156.

Triäthyl-[γ -chlor- β -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{26}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

Tripropyl-[γ -chlor- β -benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{32}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

[γ -Chlor- β -benzoyloxy-propyl]-triisooamyl-ammoniumhydroxyd $C_{35}H_{44}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

KUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1158.

[β' -Brom- β -amino-isopropyl]-benzoat, γ -Brom- β -benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. B. Das Hydrobromid entsteht durch Einw. von Brom auf N-Allyl-benzamid in Chloroform unter Kühlung, neben N-[β , γ -Dibrom-propyl]-benzamid (BERGMANN, DREYER, RADT, B. 54, 2143). — Lagert sich in wäßrig-alkalischer Lösung in N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-benzamid um. — Hydrobromid $C_{10}H_{12}O_2NBr + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 188—189° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton, Äther und Petroläther.

Bis-hydroxymethylat des [β , β' -Bis-dimethylamino-isopropyl]-benzoats $C_{16}H_{30}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1159.

Benzoat des 3-Dimethylamino-butanols-(1), [γ -Dimethylamino-butyl]-benzoat $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus β -Dimethylamino-butylalkohol und Benzoylchlorid in Chloroform (MANNICH, HORKHEIMER, Ar. 1926, 177). — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Essigester). F: 105°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

Benzoat des 3-Diäthylamino-butanols-(1), [γ -Diäthylamino-butyl]-benzoat $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (MANNICH, HORKHEIMER, Ar. 1926, 179). — $C_{15}H_{23}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 161°. Wirkt anästhesierend.

Benzoat des 4-Dimethylamino-butanols-(2), Dimethyl- [γ -benzoyloxy-butyl]-amin $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (MANNICH, Hof, Ar. 1927, 591). — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. F: 132°. Besitzt geringe anästhesierende Wirkung.

Benzoat des 4-Dimethylamino-pentanols-(2) $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. Kp_{11} : 148° (HAGEMANN, Z. ang. Ch. 42, 503; vgl. a. SKITA, KEIL, B. 68 [1930], 42).

Benzoat des 1-Dimethylamino-pentanols-(3) $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (E I 91). B. Bei 10-stdg. Erhitzen von 1-Chlor-pentanol-(3)-benzoat mit Dimethylamin in Benzol auf 110—115° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, Bl. [4] 27, 555). Aus 1-Dimethylamino-pentanol-(3) und Benzoylchlorid (F., R.-L.). — Kp_{16} : 170°. — $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. F: 122°. — Pikrat. F: 96°.

Inakt. 1-Dimethylamino-2-benzoyloxy-2-methyl-butan, Benzoat des inakt. 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2), Base des Stovains $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 175; E I 91). — Hydrochlorid, Stovain, dl-Stovain $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. Ist ein echtes Racemat und als solches zwischen —10° und 175° stabil (RIBAS, RANCAÑO, An. Soc. españ. 26, 430; C. 1929 I, 2058). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: BRUSTIER, Bl. [4] 89, 1533; RIEGEL, BUCHWALD, Am. Soc. 51, 486. Einfluß der Sterilisation auf das pH der 1%igen wäßr. Lösung: ROY, J. Pharm. Chim. [8] 1, 529—531; C. 1925 II, 953. — Physiologisches Verhalten von Stovain: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 333—353; vgl. ferner z. B. EGGLESTON, HATCHER, J. Pharmacol. exp. Therap. 13, 433; C. 1920 I, 22; RÉGNIER, C. r. 177, 558; 189, 339; RHODE, Mitarb., Z. exp. Med. 38, 506; C. 1924 II, 1831; GOLDSCHIEDER, HAHN, Pflügers Arch. Physiol. 206, 322; C. 1925 I, 545; KURODA, Bio. Z. 181, 173, 174; HOOPER, Am. J. Pharm. 96, 483; C. 1924 II, 2596; HOOPER, BECKER, Am. J. Physiol. 68, 120; C. 1925 II, 950. Anwendung von Stovain als Lumbalanästhetikum: COLEMAN, Brit. med. J. 1925 I, 548; C. 1925 I, 2319. — Toxikologischer Nachweis durch Nitrierung, Reduktion und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β -Naphthol: GUERBER, C. r. 171, 41. Stovain ist mit Natriumdiphosphat fällbar (BATTA, GENOT, J. Pharm. Belg. 3, 450; C. 1921 IV, 737). Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: WARREN, J. am. pharm. Assoc. 12, 512; C. 1923 IV, 445; vgl. a. PARRI, Giorn. Farm. Chim. 78, 132; C. 1924 II, 1836. Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure beim Erwärmen eine grüne bis schwarzgrüne Färbung (EKKERT, C. 1929 I, 1592). Gibt mit Reineckes Salz (E II 3, 117) eine in Nadeln krystallisierende Verbindung (ROSENTHALER, Ar. 1927, 323). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Alkalixanthogenaten: NAVARRO, An. Soc. españ. 24, 129, 145; C. 1926 II, 280. Gibt mit Kalium-tetranitrodiamminkobaltat in Wasser einen gelben Niederschlag; die Reaktion eignet sich zum mikrochemischen Nachweis (ROSENTHALER, Schweiz. Apoth.-Ztg. 61, 117—125; C. 1923 IV, 483, 484).

Benzoat des rechtsdrehenden 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid, l-Stovain $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. B. Aus rechtsdrehendem 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, An. Soc. españ. 25, 401; C. 1928 I, 1175). Tafeln (aus absol. Alkohol).

F: 186—187°. $[\alpha]_D^{25}$: $-8,4^\circ$ (Wasser; $c=4$). Physiologische Wirkung: F., RI.; RÉGNIER, *C. r.* 189, 339.

Benzoat des linksdrehenden 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid, d-Stovain $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. B. Aus linksdrehendem 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* 25, 401; *C.* 1928 I, 1175). Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 186—187°. $[\alpha]_D^{25}$: $+8,4^\circ$ (Wasser; $c=5$). Physiologische Wirkung: F., RI.; RÉGNIER, *C. r.* 189, 339.

Benzoat des Bis-dimethylaminomethyl-äthyl-carbinols, Base des Aल्पins $C_{16}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)[CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2]_2$ (H 175; E I 91). — Hydrochlorid $C_{16}H_{26}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$, Alypin. F: 168—169° (Zers.) (SEVILLA, *An. Assoc. quim. arg.* 13, 285, 364; 24, 5; *C.* 1926 II, 1258). D^{25}_4 : 1,069 (S.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäBr. Lösung: RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* 51, 485. Diffusion in lecithinhaltiges und lecithinfreies Gelatinegel, auch in Gegenwart von Natronlauge: YUMIKURA, *Bio. Z.* 157, 359; vgl. a. TRAUBE, Y., *Bio. Z.* 157, 383. Oberflächenspannung in wäBr. Lösung: Y. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 353; RHODE, Mitarb., *Z. exp. Med.* 88, 506; *C.* 1924 I, 1831; KURODA, *Bio. Z.* 181, 173; HOOPER, *Am. J. Pharm.* 96, 483; *C.* 1924 II, 2596; HOO., BECKER, *C.* 1925 II, 950. — Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: WARREN, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 513; *C.* 1923 IV, 445. Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure beim Erwärmen eine grüne bis schwarzgrüne Färbung (EKKERT, *C.* 1929 I, 1592). Gibt mit Reineckes Salz (E II 3, 117) eine in Nadeln krystallisierende Verbindung (ROSENTHALER, *Ar.* 265, 323).

Benzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(3) $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. B. Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) und Benzoylchlorid in wenig Chloroform (MANNICH, HOF, *Ar.* 1927, 594). Schuppen (aus Aceton). F: 131°. Wirkt stark anästhesierend.

2-Amino-3-benzoyloxymethyl-3-äthyl-pentan, Benzoat des 3-Amino-2,2-diäthyl-butanols-(1) $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. — $C_{15}H_{23}O_2N + HCl$. B. Aus 3-Amino-2,2-diäthyl-butanol-(1) und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 365). Krystallpulver. F: 168°. Wirkt anästhesierend.

2-Amino-3-benzoyloxymethyl-3-propyl-hexan, Benzoat des 3-Amino-2,2-dipropyl-butanols-(1) $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. — $C_{17}H_{27}O_2N + HCl$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 371). Krystallpulver. F: 176°. Löslich in Wasser und Alkohol.

2-Amino-3-benzoyloxymethyl-3-butyl-heptan, Benzoat des 3-Amino-2,2-dibutyl-butanols-(1) $C_{19}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. — $C_{19}H_{31}O_2N + HCl$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 379). F: 148°.

β -Oxy- γ -benzoyloxy-propylamin, γ -Amino-propylenglykol- α -benzoat $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (E I 92). B. Beim Kochen von N-[γ -Jod- β -oxy-propyl]-benzamid mit Wasser (BERGMANN, *H.* 137, 42). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° Glycerin- α -benzoat.

Linksdrehendes β , γ -Dibenzoyloxy-propylamin, linksdrehendes γ -Amino-propylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. B. Durch Spaltung von inakt. β , γ -Dibenzoyloxy-propylamin mit Hilfe von Helicin in verd. Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (BERGMANN, *H.* 137, 41) oder mit Hilfe von Chinasäure in siedendem Wasser (BE., BRAND, DREYER, *B.* 54, 956). — $C_{17}H_{17}O_4N + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser oder aus siedendem Eisessig + Äther). F: 179° (korr.) (BE., BR., D.; BE.). Zersetzt sich bei ca. 198°. $[\alpha]_D^{25}$: $-14,3^\circ$ (50%iger Alkohol; $p=2,5$) (BE., BR., D.). — Chinasäures Salz $C_{17}H_{17}O_4N + C_7H_5O_6$. Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (korr.). $[\alpha]_D^{25}$: $-37,8^\circ$ (Wasser; $c=5$). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Äther (BE., BR., D.). — Verbindung mit Helicin. Gelbliche Krystalle (aus verd. Methanol). F: 175—176°. $[\alpha]_D$: -46° (in Eisessig) (BE.).

Inakt. β , γ -Dibenzoyloxy-propylamin, inakt. γ -Amino-propylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 3-Benzamino-2-oxy-1-benzoyloxy-propan mit Phosphorpentachlorid, zuletzt in der Wärme, Versetzen mit Eiswasser und nachfolgenden Erwärmen auf 60° (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 951). Durch Einw. von Alkohol oder Wasser auf die Verbindung $C_{17}H_{15}O_6NCl_2P$ (S. 168) (BE., BR., D. 56, 1282). Beim Erwärmen von 3-Benzamino-1,2-dibenzoyloxy-propan mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (BE., BR., D., *B.* 54, 962). — β , γ -Dibenzoyloxy-propylamin läßt sich mit Hilfe von Helicin oder Chinasäure in die opt.-akt. Formen zerlegen (BERGMANN, *H.* 137, 41; BE., BR., D., *B.* 54, 956). Lagert sich beim Behandeln der Salze mit Sodälösung bei 15—20° oder beim Kochen mit Natriumacetat-Lösung oder mit

Pyridin in 3-Benzamino-2-oxy-1-benzoyloxy-propan um (BE., BR.; BE., BR., D.). Bei der Einw. von Natriumacetat auf das saure oder neutrale Sulfat bildet sich 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolin (BE., BR., B. 56, 1282). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung in 50%iger Essigsäure bei 0° Glycerin- α,β -dibenzoat (BE., BR., D., B. 54, 955).

Hydrochlorid $C_{17}H_{17}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Eisessig + Äther oder Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 203° (korr.) (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 952). Löst sich bei 33° in ca. 170 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Eisessig und warmem Alkohol. — Saures Sulfat $C_{17}H_{17}O_4N + H_2SO_4$. Prismen (aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff). F: ca. 77—78° (BE., BR., B. 56, 1282). — Neutrales Sulfat $2C_{17}H_{17}O_4N + H_2SO_4$. Krystalle. F: 152—153° (korr.) (BE., BR.). — Nitrit $C_{17}H_{17}O_4N + HNO_2$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen auf 70° oder beim Behandeln mit kalter Essigsäure unter Gelbfärbung (BE., BR., D.). Schwer löslich in Wasser. — Nitrat $C_{17}H_{17}O_4N + HNO_3$. Prismen. F: 185° (korr.; Zers.) (BE., BR., D., B. 54, 953). Löst sich bei 26° in 360 Tln. Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{17}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Blätter oder hellgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 187° (korr.; Zers.) (BE., BR., D.), ca. 192° (unkorr.) bei raschem Erhitzen (BE., BR.). Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Oxalat $2C_{17}H_{17}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 173° (korr.; Zers.) bei raschem Erhitzen (BE., BR., D., B. 54, 953). Löst sich bei 33° in 1170 Tln. Wasser. — Saures d-Tartrat $C_{17}H_{17}O_4N + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 184° (BE., BR., D.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in 50%igem Alkohol, sehr schwer in Äther. — Saures zuckersaures Salz $C_{17}H_{17}O_4N + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 174° unter Braunfärbung (BE., BR., D.). Löslich in Wasser, leicht löslich in 50%igem Alkohol.

Trimethyl- $[\beta,\gamma$ -dibenzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, O-O-Dibenzoyl-homoisomuscarin $C_{20}H_{25}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 177). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1165.

γ -Diäthylamino-propylenglykol- β -methylläther- α -benzoat $C_{15}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von γ -Jod-propylenglykol- β -methylläther- α -benzoat mit Diäthylamin im Rohr auf 100° (SCHOELLER, D.R.P. 420447; C. 1926 I, 2246; *Frdl.* 15, 1450). — Bräunliches Öl. Unter vermindertem Druck destillierbar. Löslich in Wasser und Säuren, unlöslich in Alkalien. — Gibt in wäBr. Lösung mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag. — Chloroplatinat und Pikrat sind krystallinisch.

Triäthyl- $[\beta,\gamma$ -dibenzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{31}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1165.

Tripropyl- $[\beta,\gamma$ -dibenzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{26}H_{37}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1166.

$[\beta,\gamma$ -Dibenzoyloxy-propyl]-trisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{35}H_{49}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1167.

γ -Benzylidenamino-propylenglykol-dibenzoat $C_{24}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. B. Aus γ -Amino-propylenglykol-dibenzoat und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 954). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 72° bis 73°. — Wird durch wäBrig-alkoholische Salzsäure in die Ausgangsstoffe gespalten.

Inakt. α -Amino- β -benzoyloxy-propionsäure, O-Benzoyl-dl-serin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. B. Aus 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-carbonsäure-(4) beim Aufbewahren in wäBr. Lösung bei 36° oder schneller in 1n-Salzsäure bei Zimmertemperatur (BERGMANN, MIEKELEY, H. 140, 139). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 149—150°. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Essigester. — Geht bei der Behandlung mit 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur in N-Benzoyl-dl-serin über. — Hydrochlorid $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$. Mikroskopische Prismen. F: 185—186° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{11}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 168—169° (unkorr.).

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von gesättigter methyllkoholischer Salzsäure auf O-Benzoyl-dl-serin bei 0° (BERGMANN, Mitarb., H. 143, 116). Durch 1-stdg. Kochen von 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-carbonsäure-(4)-methylester-hydrochlorid mit Wasser (B., Mitarb.). — Bei 12-stdg. Aufbewahren des Hydrochlorids mit 2,5 Mol

1 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur entsteht N-Benzoyl-dl-serin. Das Hydrochlorid gibt mit starkem wäbrigem Ammoniak N-Benzoyl-dl-serin-amid. — Hydrochlorid $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 131—132° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Äther, Essigester und Petroläther.

γ -Amino- β -benzoyloxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus dem Hydrochlorid der 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-essigsäure-(5) durch Aufbewahren der wäbr. Lösung bei Zimmertemperatur oder besser durch Erwärmen mit 5 n-Salzsäure auf 60° (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, H. 131, 11). Durch Einw. von überschüssiger verdünnter Salzsäure auf 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-essigsäure-(5)-äthylester oder durch kurzes Kochen von 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-essigsäure-(5)-amid mit 5 n-Salzsäure und nachfolgendes Aufbewahren bei 70° (Be., Mitarb., H. 143, 124, 126). — Krystalle. — Liefert bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure (Be., Br., W.; Be., Mitarb.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 215° (unkorr.; Zers.) (Be., Br., W., H. 131, 12; Be., Mitarb., H. 143, 127). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Methanol, schwer in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{11}H_{13}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Prismen oder Nadeln (aus Methanol + Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 197° (Be., Mitarb., H. 143, 124).

Äthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — $C_{13}H_{17}O_4N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 102° (BERGMANN, Mitarb., H. 143, 125). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Geht beim Behandeln mit verd. Ammoniak in γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure-äthylester über.

β, β' -Bis-dimethylamino- α -benzoyloxy-isobuttersäure-äthylester $C_{17}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot N(CH_3)_2)_2$. — $C_{17}H_{26}O_4N_2 + HCl$. B. Aus β, β' -Bis-dimethylamino- α -oxy-isobuttersäure-äthylester und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, Bl. [4] 29, 415). Prismen (aus Aceton). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton. Wirkt anästhesierend.

γ -Dimethylamino- α -benzoyloxy- α -methyl-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Beim Kochen von γ -Dimethylamino- α -oxy- α -methyl-buttersäure-äthylester mit Benzoylchlorid in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; C. 1927 I, 357; Frdl. 15, 1697). — Öl. Kp: 180°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 162°.

γ -Dimethylamino- α -benzoyloxy- α -methyl-butyronitril $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; C. 1927 I, 357; Frdl. 15, 1697). — Gelbliches Öl. Kp: ca. 180°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 206°.

γ -Diäthylamino- α -benzoyloxy- α -methyl-buttersäure-methylester $C_{17}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; C. 1927 I, 357; Frdl. 15, 1697). Geruchloses Öl. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. F: 110°.

γ -Diäthylamino- α -benzoyloxy- α -methyl-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{27}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; C. 1927 I, 357; Frdl. 15, 1697). — Geruchloses Öl. Kp₁₀: 195°.

γ -Diäthylamino- α -benzoyloxy- α -methyl-buttersäure-propylester $C_{19}H_{29}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; C. 1927 I, 357; Frdl. 15, 1697). — Geruchloses Öl. Kp₁₀: 203°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 114—116°.

γ -Diäthylamino- α -benzoyloxy- α -methyl-buttersäure-butylester $C_{20}H_{31}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; C. 1927 I, 357; Frdl. 15, 1697). — Geruchloses Öl. Kp₁₂: 215°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 112°.

γ -Diäthylamino- α -benzoyloxy- α -methyl-butyramid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; C. 1927 I, 357; Frdl. 15, 1697). — Geruchloses Öl. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 167°.

β -Benzoyloxy- α -[β -diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{29}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (Höchster Farbw., D.R.P. 364038; C. 1923 II, 189; Frdl. 14, 1243). — Öl. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 364; vgl. FROMHERZ, Ar. Pth. 93, 64; C. 1922 III, 573. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 130—131° (Höchster Farbw.). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

γ -Dimethylamino- α -benzoyloxy- α , β -dimethyl-buttersäure-äthylester $C_{17}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen

(I. G. Farbenind., D.R.P. 436 521; C. 1927 I, 357; *Frdl.* 15, 1697). — Geruchlose Flüssigkeit. K_p : 182°.

Benzoessäureester von acyclischen Hydroxylamino-oxo-Verbindungen usw.

O.N-Diäthyl-N-[β -benzoyloxy-äthyl]-hydroxylamin, [β -(O.N-Diäthyl-hydroxylamino)-äthyl]-benzoat $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von O.N-Diäthyl-N-[β -oxy-äthyl]-hydroxylamin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1535). — Viscoses Öl. K_p : 152—153°. Löslich in Benzol, Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in verd. Salzsäure. — Physiologische Wirkung: J., M., *Am. Soc.* 49, 1539.

[β -Benzoyloxy-äthyl]-quecksilberjodid $C_6H_5 \cdot O_2 \cdot Hg = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgI$ (H 178). Wird von MANCHOT (*A.* 420, 186) als Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HgI + C_2H_4$ formuliert; vgl. dagegen HOFMANN, LESCHEWSKI, *B.* 56, 127.

[β -Methoxy- γ -benzoyloxy-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_{11}H_{14}O_4Hg = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. B. Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf Allylbenzoat in Methanol in Gegenwart von Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumdicarbonat in Methanol (SCHOELLER, D.R.P. 420 447; C. 1926 I, 2246; *Frdl.* 15, 1450). — Physiologisches Verhalten: SCH. — Bromid. Lichtempfindliches Krystallpulver (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. — Jodid. Gelbliche, lichtempfindliche Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Essigester und in Alkalien.

[DELITZSCH]

Kupplungsprodukte aus Benzoessäure und Wasserstoffperoxyd.

Benzoylhydroperoxyd, Benzopersäure, Perbenzoessäure $C_7H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ (H 178; E I 93). B. Bei der Einw. von Sauerstoff auf Benzaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform oder besser Aceton bei niedriger Temperatur am Sonnenlicht (JORISSEN, VAN DER BEEK, *R.* 45, 246; 46, 43; 47, 297, 300; vgl. a. BÄCKSTRÖM, *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* 6, Nr. 15, S. 3; C. 1927 II, 2434). Bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf Magnesiumbromid-benzoat $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot MgBr$ in Äther (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] 32 II, 352; *G.* 54, 199). Beim Behandeln von Benzoylchlorid in Alkohol + Äther mit 1 Mol Natriumperoxyd in Wasser (BERGMANN, WITTE, D.R.P. 409 779; C. 1925 I, 1911; *Frdl.* 14, 445) oder mit Wasserstoffperoxyd und verd. Natronlauge bei —5° (BERGEL, WIDMANN, *A.* 467, 86; vgl. a. BERGMANN, WITTE, D.R.P. 409 779). — Bei der Darstellung aus Dibenzoylperoxyd und Natriumäthylat-Lösung (H 178; E I 93; vgl. a. KÖTZ, STECHE, *J. pr.* [2] 107, 203; HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* 47, 2241) verwendet man als Lösungsmittel vorteilhaft Benzol (WIELAND, BERGEL, *A.* 446, 28). Darstellung aus Dibenzoylperoxyd und Natriummethylat-Lösung in Chloroform: BRAUN, *Org. Synth.* 13 [1933], 86, 111.

Eine bei 0° über Natriumsulfat sorgfältig getrocknete Lösung von Benzopersäure in Chloroform ist im Licht bei Zimmertemperatur tagelang ohne merkliche Zersetzung haltbar (HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* 47, 2242). Geschwindigkeit der Oxydation einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Benzopersäure in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen: BÖESEKEN, BLUMBERGER, *R.* 44, 92. Kinetik der Oxydation von Benzaldehyd zu Benzoessäure durch Benzopersäure: BÄCKSTRÖM, *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* 6, Nr. 15, S. 10; C. 1927 II, 2434. Beim Behandeln von Benzylidenanilin mit Benzopersäure in Äther unter Kühlung entstehen Benzaldehyd und Nitrosobenzol (BERGMANN, ULPTS, WITTE, *B.* 56, 682). Bei der Einw. von Benzopersäure auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther bildet sich Benzaldehyd-phenylhydrazonoxyd (Syst. Nr. 1958) (BE., U., WI.). Benzophenon-phenylhydrazon wird durch Benzopersäure in Äther in Benzophenon übergeführt (BE., U., WI.).

Neutrales Natriumsalz $NaC_7H_5O_3$ (H 178). Die Zersetzung an der Luft wird durch verschiedene Stoffe, wie Harnstoff, Chinin, Hexamethylentetramin, Kupfersulfat oder Natriumcinnamat beschleunigt (GELARIE, GREENBAUM, *Am. J. Pharm.* 98, 165, 166; C. 1926 I, 3399).

Acetyl-benzoyl-peroxyd, Benzozon $C_6H_5O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 179; E I 93). Zeigt Triboluminescenz (FICHTER, ERLNMEYER, *Helv.* 9, 146). Ist mit Wasserdampf ohne wesentliche Zersetzung flüchtig (F., E.). — Liefert beim Erhitzen in einer Stahlbombe Toluol, Benzol, Diphenyl, Äthan und Kohlendioxyd (F., E.). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 367.

Dibenzoylperoxyd, Benzoylperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 179; E I 93). Technische Darstellung aus Benzoylchlorid und Natriumperoxyd: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 179. —

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1552 kcal/Mol (ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* 4 [1924/25], 92), 1553,4 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1598; vgl. a. ROTH, LASSE, *Z. El. Ch.* 30, 609 Anm.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1927, 781. Dibenzoylperoxyd setzt die Entzündungstemperatur von m-Xylol, Äthylalkohol und Butylalkohol in Luft herab (MARDLES, *Soc.* 1928, 879).

Dibenzoylperoxyd ist in trockenem Zustand leicht entzündlich, ziemlich schlagempfindlich, aber nicht brisant, in feuchtem Zustand unempfindlich gegen mechanische Beanspruchung (FARMER, *J. Soc. chem. Ind.* 40, 85T; C. 1921 III, 308; ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* 4 [1924/25], 72). Liefert bei der thermischen Zersetzung Diphenyl und Kohlendioxyd neben Benzoesäure, Terphenyl, Benzol und anderen Produkten (FICHTER, FRITSCH, *Helv.* 6, 336; FI., ERLÉNMEYER, *Helv.* 9, 151; DIETRICH, *Helv.* 8, 150; GELISSEN, HERMANS, B. 58, 289; REIJNHART, R. 46, 68). Die Ausbeute an Benzoesäure bei dieser Reaktion wird durch Vermischung des Dibenzoylperoxyds mit feinstem Carborundumpulver vermehrt (ERLÉNMEYER, *Helv.* 10, 623). Die gasförmigen Reaktionsprodukte enthalten bei Ausführung der Reaktion in einem mit Luft gefüllten Rohr Kohlenoxyd, bei Ausschluß von Sauerstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffe (E., *Helv.* 10, 625). Wird durch Platinschwarz in Aceton nur in Gegenwart von dehydrierbaren Verbindungen (Methanol, Alkohol, Oxalsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Hydrazobenzol) zersetzt (WIELAND, FISCHER, B. 59, 1183). Geschwindigkeit der Dehydrierung von Hydrochinon durch Dibenzoylperoxyd in Äther in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren (Palladiumschwarz, Tierkohle): WIELAND, B. 54, 2370.

Dibenzoylperoxyd liefert beim Erhitzen mit Jod in Gegenwart von Quarzpulver auf 100° bis 110° Jodbenzol, Benzoesäure und Diphenyl neben harzigen Produkten (WIELAND, FISCHER, A. 446, 76; vgl. a. ERLÉNMEYER, *Helv.* 9, 820; 10, 625; REIJNHART, R. 46, 70). Die Zersetzung von Dibenzoylperoxyd wird durch Phosphoroxychlorid bei 100° nicht beeinflusst; beim Erhitzen mit Phosphoroxybromid im Stickstoffstrom auf 192° entstehen Brombenzol, Benzoesäure und Kohlendioxyd (REIJ., R. 46, 65). Unverdünntes Dibenzoylperoxyd wird durch Phosphorpentachlorid bei ca. 100° explosionsartig zersetzt; bei vorsichtigem Erwärmen geringer Mengen im Stickstoffstrom auf 96—98° bilden sich Chlorbenzol, Benzoylchlorid und Kohlendioxyd (REIJ., R. 46, 63). Bei 4-stdg. Kochen von Dibenzoylperoxyd mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Petroläther (Kp: 80—100°) erhält man Kohlendioxyd, Benzoylchlorid und hochsiedende Produkte (REIJ., R. 46, 63). Dibenzoylperoxyd wird durch Antimonpentachlorid in Petroläther im Stickstoffstrom schon bei ca. 10° vollständig in Phenylbenzoat und Kohlendioxyd übergeführt (REIJ., R. 46, 62).

Dibenzoylperoxyd wird in neutraler und saurer Lösung äußerst langsam, in alkal. Lösung schneller hydrolysiert; bei Einw. der äquimolekularen Menge Natronlauge auf die Lösung in 70%igem Alkohol entstehen quantitativ Natriumbenzoat und Benzopersäure (GELISSEN, HERMANS, B. 58, 2398 Anm. 11; 59, 67). Die Reaktion mit Ammoniak in wäßr. Aceton ergibt außer Ammoniumbenzoat (vgl. H 180; E I 93) Benzamid (GE., HE., B. 59, 68; vgl. a. FARMER, *J. Soc. chem. Ind.* 40 [1921], 85T). Reagiert mit Natriumjodid (vgl. H 180; E I 93) in trockenem Aceton unter momentaner Abscheidung der theoretischen Menge Jod und Bildung von Natriumbenzoat (GE., HE., B. 59, 66). Analog verläuft die Reaktion mit Magnesiumbromid oder Magnesiumjodid in Äther + Benzol; bei Einw. von Magnesiumjodid in Gegenwart von Magnesium in Äther + Benzol und nachfolgender Hydrolyse entsteht Benzoin (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2768).

Dibenzoylperoxyd gibt beim Kochen mit Chloroform $\omega.\omega.\omega$ -Trichlor-p-toluylsäure, Benzol, Kohlendioxyd, Phosgen, Spuren von Hexachloräthan und wenig Diphenyl (BÖESEKEN, GELISSEN, R. 43, 870). Beim Behandeln mit Chloroform in Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden sich bei —6° Benzoylchlorid, Benzoesäure, Phosgen und wenig Benzol; daneben erhält man bei 50° Benzophenon, bei 55° Phenylbenzoat und harzige Produkte (REIJNHART, R. 46, 72, 73, 74). Beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff bilden sich $\omega.\omega.\omega$ -Trichlor-p-toluylsäure und geringe Mengen $\omega.\omega.\omega$ -Trichlor-o-toluylsäure neben Hexachloräthan, Chlorbenzol, Phosgen, Kohlendioxyd und anderen Produkten (BÖE., GE., R. 43, 869; GE., D. R. P. 480362; C. 1929 II, 2832; *Frdl.* 16, 373; vgl. GE., HERMANS, B. 58, 286 Anm. 7). Gibt beim Kochen mit $\alpha.\alpha$ -Dichlor-äthylen 4-[α -Chlor-vinyl]-benzoesäure (GE., D. R. P. 480362; C. 1929 II, 2831; *Frdl.* 16, 373). Beim Erhitzen mit Tetrachloräthylen auf 110—115° entstehen hauptsächlich $\alpha.\beta$ -Trichlor-styrol und Chlorbenzol (REIJ., R. 46, 75). Dibenzoylperoxyd reagiert mit Cyclohexan bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad unter Bildung von Phenylcyclohexan, Benzoesäure, 4-Phenyl-benzoesäure, Benzol und Kohlendioxyd (GE., HE., B. 59, 664). Liefert bei längerem Kochen mit Benzol (vgl. H 180) Diphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Kohlendioxyd und harzige Produkte (GE., HE., B. 58, 290; vgl. a. GE., VAN ROON, R. 43, 365; RIJS, *Helv.* 3, 354). Gibt bei der Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid je nach der Temperatur wechselnde Mengen Diphenyl, Terphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Benzoylchlorid, Kohlendioxyd und harzige Produkte, in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid je nach den Bedingungen wechselnde Mengen Diphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Kohlendioxyd und eisenhaltige Komplexverbindungen (GELISSEN,

bis 911]

HERMANS, B. 58, 480; BÖESEKEN, REIJNHART, *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 1100, 1101; C. 1926 I, 2196; REIJ., R. 46, 58, 60, in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid bei 0° Benzoesäure und Phenylbenzoat, in Gegenwart von Antimonpentachlorid bei 0° Benzophenon, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Chlorwasserstoff (BÖE., REIJ.). Bei längerem Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Toluol auf dem Wasserbad bilden sich entgegen der Angabe von LIPPMANN (M. 7, 524; vgl. H 180) 4-Methyl-diphenyl, 2-Methyl-diphenyl und Benzoesäure; analog verläuft die Einw. von m-Xylol (DIETRICH, *Helv.* 8, 153; vgl. a. GELISSEN, HERMANS, B. 58, 476). Dibenzoylperoxyd gibt beim Erwärmen mit Diphenyl auf dem Wasserbad Terphenyl, Quaterphenyl, Benzol, wenig Phenylbenzoat und harzige Produkte (GE., HE., B. 58, 293, 764).

Dibenzoylperoxyd reagiert mit siedendem absolutem Äthylalkohol unter Bildung von Acetaldehyd, Benzol, Äthylbenzoat und Kohlendioxyd; bei längerem Erwärmen mit Isobutylalkohol auf dem Wasserbad entstehen Benzol, Isobutyraldehyd, Isobutylbenzoat, ein Gemisch von 2- und 4-Isobutyloxy-benzoesäure, wenig Isobutylsalicylat, 4-Phenyl-benzoesäure und Kohlendioxyd (GELISSEN, HERMANS, B. 58, 768). Zur Reaktion mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure (GOLODETZ, *Ch. Z.* 32, 245; vgl. H 180) vgl. GE., R. 41, 224. Dibenzoylperoxyd liefert beim Erwärmen mit Eisessig Benzol, Phenylacetat, Benzoesäure, Acetylsalicylsäure, wenig 4-Phenyl-benzoesäure und harzige Produkte (GE., HE., B. 58, 771). Gibt bei der Einw. von Diäthylamin in Äther N,N-Diäthyl-O-benzoyl-hydroxylamin; reagiert analog mit anderen sekundären Aminen (GAMBARJAN, B. 58, 1777; GAM., CIALTICIAN, B. 60, 391). Beim Kochen mit Anilin erhält man Azobenzol, Anilinschwarz und Benzoesäure (DIETRICH, *Helv.* 8, 152). Reagiert mit siedendem Pyridin unter Bildung von 2- und 4-Phenyl-pyridin, 4-p-Diphenyl-pyridin (?) (Syst. Nr. 3090), 4-Phenyl-benzoesäure, Benzoesäure, Benzol und Kohlendioxyd (OVERHOFF, TILMAN, R. 48, 994).

Beim Behandeln mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther bei 0° bis —5° entstehen Phenylbenzoat und Benzoesäure, bei Anwendung von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid außerdem Triphenylcarbinol und Phenol (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2818). Gibt mit Triphenylphosphin in Petroläther Triphenylphosphinoxid und Benzoesäureanhydrid (CHALLENGER, WILSON, *Soc.* 1927, 213). Mit Triphenylstibin in Petroläther erhält man Triphenylstibindibenzoat (Syst. Nr. 2331); analog bildet sich bei der Umsetzung mit Triphenylwismut in siedendem Petroläther Triphenylwismutdibenzoat (Syst. Nr. 2332) (CH., W., *Soc.* 1927, 212).

Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd II [Berlin-Leipzig 1932], S. 367.

Herstellung von Dibenzoylperoxyd in fein verteilter Form zur Anwendung als Bleichmittel: Ver. Fabr. van chem. Producten, D.R.P. 411 105; *Frdl.* 14, 1489; Internat. Oxygenium Maatschappij „Novadel“, KRÖBER, D.R.P. 441 808; C. 1927 II, 505; *Frdl.* 15, 265; Ölwerke NOURY & VAN DER LANDE, KRÖBER, D.R.P. 461 371; *Frdl.* 16, 346. — Dibenzoylperoxyd gibt mit 4,4'-Diamino-diphenylamin in schwach saurer Lösung noch bei großer Verdünnung eine grünblaue Färbung; die Reaktion eignet sich zum Nachweis von als Bleichmittel zugesetztem Dibenzoylperoxyd in Mehl (ROTHENFUSSER, *Ch. Z.* 49, 286; C. 1925 I, 2418). Gehaltsbestimmung durch Umsetzung mit Natriumäthylat-Lösung und jodometrische Titration der gebildeten Benzopersäure: HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* 47, 2241.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und anorganischen Säuren.

Benzoylschwefelsäure $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot SO_3H$ (E I 94). B. Beim Aufbewahren der Verbindung von Benzoylchlorid mit Schwefelsäure (S. 162) (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1227). — Gibt beim Erhitzen auf 100° hauptsächlich 2-Sulfo-benzoesäure und geringere Mengen 3-Sulfo-benzoesäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: E., Mitarb. — Verbindung mit Benzoylchlorid. Vgl. die Verbindung $C_{14}H_{11}O_6ClS$, S. 162.

Benzoesäure-chlorid, Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5 \cdot COCl$ (H 182; E I 94).

Bildung und Darstellung.

Zur Bildung durch Einw. von Phosgen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H 182) vgl. WILSON, FULLER, *J. ind. eng. Chem.* 14, 407; C. 1922 III, 497. Benzoylchlorid entsteht aus Benzotrichlorid (vgl. H 182) beim Erwärmen mit 1 Mol Wasser in Gegenwart geringer Mengen Eisen(III)-chlorid auf 100° (BASF, D.R.P. 331 696; C. 1921 II, 558; *Frdl.* 13, 272), beim Erhitzen mit 95%igem Alkohol in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid auf 130—140° (neben Äthylchlorid) (Verein f. chem. u. metallurg. Produktion in Aussig, D.R.P. 472 422; C. 1929 I, 2823; *Frdl.* 16, 419) und beim Erhitzen mit Chloressigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 80—90° (RABCEWICZ-ZUBKOWSKI, *Roczniki Chem.* 9, 526; C. 1929 II, 2767). Aus Benzaldehyd beim Kochen mit überschüssigem Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* 121, 45) und beim Behandeln mit Äthylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, B. 58, 576). Neben N-Pyridiniumsulfonsäure (Syst. Nr. 3051) bei der Einw. von Sulfurylchlorid und Pyridin auf

Benzoessäure in Chloroform (BAUMGARTEN, *B.* 60, 1178). Bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von Benzoessäure mit Phosphortrichlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 439, 271 Anm. 2; vgl. H 182). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzoessäure mit 1 Mol Phenoxydichlorphosphin auf 90° (A., *A.* 439, 274). Bei der Einw. von Siliciumtetrachlorid auf Benzoessäure in Benzol bei 50° (MONTONNA, *Am. Soc.* 49, 2115; vgl. TAURKE, *B.* 38 [1905], 1670). Bei der Einw. von Äthyl- $[\alpha,\beta$ -dichlor- β -bromvinyl]-äther auf Benzoessäure (SMITH, *Soc.* 1927, 1101). Beim Kochen von Benzoessäure, Natriumbenzoat oder Benzoessäureanhydrid mit überschüssigem Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 604, 605, 606). Aus je 1 Mol Dibenzoylperoxyd und Phosphorpentachlorid beim Kochen in Petroläther (Kp: $80-100^\circ$) oder beim Erwärmen kleiner Mengen im Stickstoffstrom auf $96-98^\circ$ ohne Lösungsmittel (REIJNHART, *R.* 46, 63).

Darst. Man erwärmt 40 g Benzoessäure am Rückflußkühler mit 100 cm^3 Thionylchlorid auf 80° , bis die Gasentwicklung beendet ist, destilliert das überschüssige Thionylchlorid am Wasserbad ab und fraktioniert, zweckmäßig im Vakuum (GATTERMANN-WIELAND, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 32. Aufl. [Berlin 1947], S. 115). Benzoylchlorid des Handels kann gereinigt werden, indem man 300 cm^3 , gelöst in 200 cm^3 Benzol, zweimal mit je 100 cm^3 5%iger NaHCO_3 -Lösung wäscht; die Benzolschicht wird über Calciumchlorid getrocknet und destilliert (OAKWOOD, WEISGERBER, *Org. Synth.* 24 [1944], 15).

Physikalische Eigenschaften.

Siedepunkte zwischen 9 mm (71°) und 35,5 mm Druck (122°): HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2513. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2119. Lichtstreuung in flüssigem Benzoylchlorid: BANERJEE, *Indian J. Phys.* 2, 57; *C.* 1928 I, 1838. Raman-Effekt: DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* 53/54, 289; *B.* 63 [1930], 256. Dielektrizitätskonstante von flüssigem Benzoylchlorid bei 0° (29,2) und bei 20° (22,9) und von festem Benzoylchlorid zwischen -5° und -45° für Wellenlängen von 1—960 km: ERRERA, *J. Phys. Rad.* [6] 5, 309, 310; *C.* 1925 I, 1390. Elektrische Leitfähigkeit: KAILAN, *M.* 53/54, 160. Magnetische Doppelbrechung: SZIVESSY, *Z. Phys.* 18, 103; *C.* 1924 I, 2567. — Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWski, *Ж.* 55, 417; *C.* 1925 II, 642.

Chemisches Verhalten.

Benzoylchlorid färbt sich bei der Einw. von Radiumstrahlen gelb unter Bildung von geringen Mengen Benzoessäure (KAILAN, *M.* 53/54, 159). Zerfällt beim Leiten des Dampfes über fein verteiltes Nickel bei 420° in Chlorbenzol, Kohlenoxyd und geringe Mengen Benzil, Benzol, Kohlendioxyd und Wasserstoff (MAILHE, *C. r.* 180, 1112).

Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge bei -5° entsteht je nach den Bedingungen Dibenzoylperoxyd (v. PECHMANN, VANINO, *B.* 27 [1894], 1511) oder Benzopersäure (BERGEL, WIDMANN, *A.* 467, 86; vgl. a. BERGMANN, WITTE, D. R. P. 409779; *C.* 1925 I, 1911; *Frdl.* 14, 445) als Hauptprodukt. Benzoylchlorid gibt bei der Hydrierung (H 183; E I 95) in Gegenwart von Platinoxid bei 225° und 140 mm Druck oder von Nickel bei 300° und 50—300 mm Druck vorwiegend Benzaldehyd; bei Atmosphärendruck bilden sich Benzol, Toluol, Benzoessäure und wenig Benzaldehyd (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* 185, 1174, 1175). Zur Überführung in Benzaldehyd durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel in siedendem Xylol vgl. noch SCHLEWIENSKY, *Z. ang. Ch.* 35, 483; ROSENMUND, *Z. ang. Ch.* 35, 483; D. R. P. 333154; *C.* 1921 II, 737; *Frdl.* 13, 263. Einfluß verschiedener Zusätze auf die Ausbeute an Benzaldehyd bei der Hydrierung in Gegenwart von fein verteiltem Palladium in siedendem Xylol: RO., ZETTSCHKE, *B.* 54, 434. Die Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol ergibt Dibenzyl, Toluol, Benzylbenzoat und Benzoessäure; bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel, besonders bei Zusatz von Xanthon, wird die Bildung von Benzylbenzoat begünstigt, während bei Zusatz von Chinolin zur siedenden Lösung in Xylol Benzylalkohol, Dibenzyläther und Benzaldehyd entstehen (RO., ZETTSCHKE, *B.* 54, 639, 642). Einfluß des Reinheitsgrades der angewandten Lösungsmittel auf den Verlauf der Hydrierung in Gegenwart von Palladium: ZETTSCHKE, ARND, *Helv.* 8, 593; 9, 173. Als Lösungsmittel lassen sich auch Tetralin, Dekalin, Anisol und Terpentinöl anwenden; bei Verwendung von Nitrobenzol erhält man neben Benzaldehyd und Benzylbenzoat Benzoyl-diphenylamin und etwas Benzanilid (ZETTSCHKE, Mitarb., *Helv.* 9, 179, 180).

Benzoylchlorid gibt bei der Einw. von Zinkwolle in Äthylacetat Benzoessäureanhydrid und andere Produkte (ÖSTLING, *C.* 1921 I, 619; vgl. NORRIS, FRANKLIN, *Am.* 29, 141; *C.* 1903 I, 715). Einw. von Zink in Äther s. S. 161. Bei der Einw. von Aluminium auf Benzoylchlorid in Äther entsteht ein hellgelbes, amorphes Produkt, das bei längerem Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Natriumbenzoat in Lösung geht (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 125).

Analog der Einw. von Chlor in Gegenwart von Jod (H 183) verläuft auch die Chlorierung in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid bei ca. 35° ; man erhält bei Anwendung von 1 Mol Chlor hauptsächlich Monochlorbenzoylchloride, wenig Dichlorbenzoylchloride und geringe Mengen harziger Produkte; bei Anwendung von 1,6 Mol Chlor treten mehr Dichlorbenzoylchloride auf; die Monochlorderivate enthalten ca. 80—85% 3-Chlor-, ca. 15—20% 2-Chlor-

und 0,7—2% 4-Chlor-benzoylchlorid; die Dichlorderivate bestehen aus ca. 70% 2,5-, ca. 23% 2,3- und ca. 7% 3,4-Dichlor-benzoylchlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2515; 123, 2471, 2475). Benzoylchlorid wird durch Stickstoffpentoxyd in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei -10° zu 3-Nitro-benzoylchlorid und sehr wenig 4-Nitro-benzoylchlorid nitrirt (COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 839).

Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ($\log a$) der Hydrolyse durch wäßr. Aceton (50 Vol.-%) bei 0° : $2,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; Schwefelsäure ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 525, 618). Benzoylchlorid gibt beim Behandeln mit $\frac{1}{2}$ Mol Natronlauge in Aceton Benzoesäureanhydrid (CAUDRI, *R.* 48, 786). Geschwindigkeit der Umsetzung von Benzoylchlorid mit Kaliumjodid in Aceton bei 0° : CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* 46, 251; Co., Ki., HUSSEY, *Am. Soc.* 47, 489. Bei der Einw. von 1 Mol Kaliumsulfid auf 2 Mol Benzoylchlorid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur erhält man Benzyliden-bis-thiobenzoat (S. 289), Dibenzoyldisulfid und geringe Mengen Dibenzoylsulfid, Thiobenzoessäure, Benzoesäure und Äthylbenzoat (BERGMANN, *B.* 53, 981). Beim Erwärmen mit Magnesiumbromid-hydrosulfid $\text{MgBr} \cdot \text{SH}$ in trockenem Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis entstehen Thiobenzoessäure, Dibenzoyldisulfid und Benzoesäure (MINGOIA, *G.* 55, 717); analog verläuft die Reaktion mit Magnesiumbromid-hydroselenid (M., *G.* 56, 838). Reagiert mit flüssigem Schwefelwasserstoff unter Bildung einer gelben bis roten Flüssigkeit (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* 51, 1455). Benzoylchlorid gibt mit H_2S_2 , H_2S_3 oder einem Gemisch von Hydropersulfiden in Gegenwart von etwas Zinkchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur Dibenzoyldisulfid (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 963, 969). Liefert beim Erhitzen mit Dischwefeldichlorid in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium auf 110° Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Behandeln mit Natronlauge Thianthren-dicarbonsäure-(2,6) (Syst. Nr. 2875) (RAY, *Soc.* 119, 1960, 1966). Benzoylchlorid gibt mit wasserfreier Schwefelsäure in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff eine Verbindung $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (S. 162) (BERGMANN, RADT, *B.* 54, 1653; ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1227). Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von Nitrosylschwefelsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß bildet sich eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{ClS}$ (S. 162) (E., Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1225).

Die Additionsverbindung von Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid liefert mit Äthylen in Schwefelkohlenstoff Vinylphenylketon (NORRIS, COUCH, *Am. Soc.* 42, 2331). Die zu Benzophenon führende Umsetzung mit Benzol (H 184; vgl. E I 95) erfolgt auch in Gegenwart von Aluminiumpulver (durch Erhitzen im Wasserstoffstrom aktiviert) (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 104, 109; *C.* 1928 I, 2371) oder von Zirkon(IV)-chlorid (KRISHNAMURTI, *C.* 1929 I, 2156); in Gegenwart von Chrompulver entsteht je nach den angewandten Mengenverhältnissen Benzophenon oder Triphenylcarbinol (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 514, 516, 517; *C.* 1929 I, 501). Die Umsetzung mit Alkoholen, Phenolen und Mercaptanen zu den entsprechenden Benzoesäureestern (H 185) erfolgt besonders leicht in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 962 Anm. 2). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ($\log a$) der Reaktion mit Methanol bei 15° : $5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (OTT, *B.* 55, 2115, 2122); mit Isopropylalkohol bei 25° : $3,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (N., GREGORY, *Am. Soc.* 50, 1814). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenol, Halogenphenolen, Nitrophenolen und Kresolen bei verschiedenen Temperaturen: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 730. Benzoylchlorid setzt sich mit Äther in Gegenwart von Zink unter Bildung von Äthylbenzoat und Äthylchlorid um (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 122; VARVOGLIS, *B.* 70 [1937], 2393); daneben erhält man nach KAUFMANN, FUCHS eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}$ (S. 162), während VARVOGLIS die Bildung erheblicher Mengen Benzoesäure feststellte. Äthylbenzoat entsteht quantitativ bei der Umsetzung von Benzoylchlorid und Äther in Gegenwart von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid (K., F.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Anisol in Gegenwart von Zink in Äther bilden sich 4-Methoxy-benzophenon, wenig Benzaldehyd und andere Produkte (K., F.).

Zur Umsetzung mit Paraformaldehyd (Polyoxymethylen) in Gegenwart von Zinkchlorid (H 186) vgl. a. STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 56. Die Reaktion mit Paraformaldehyd in Abwesenheit von Zinkchlorid ergibt bei gewöhnlicher Temperatur α, α' -Dichlor-dimethyläther und α, α' -Dibenzoyloxy-dimethyläther, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad außerdem α -Chlor- α' -benzoyloxy-dimethyläther (St., L.). Bei der Reaktion mit Diazomethan in Äther entstehen je nach den Bedingungen ω -Diazo-acetophenon oder ω -Chlor-acetophenon oder beide Verbindungen nebeneinander (ARNDT, AMENDE, *B.* 61, 1123; ARNDT, EISTERT, *Am.*, *B.* 61, 1949; BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* 1928, 1316; *Nature* 122, 130; Br., SCHWARZENBACH, *Soc.* 1928, 2909; NIERENSTEIN, *Nature* 121, 940; 122, 313). Benzoylchlorid liefert bei der Umsetzung mit dem Reaktionsprodukt aus Kalium und Essigsäureäthylester in Äther unter Kühlung und nachfolgenden Destillation des Reaktionsgemisches Benzoylessigsäureäthylester, Benzoesäureanhydrid und andere Produkte (SCHEIBLER, VOSS, *B.* 53, 403). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzoesäure in Gegenwart von Chrompulver auf 160° entsteht Benzophenon-carbonsäure-(2) (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 514, 517; *C.* 1929 I, 501). Die Natriumverbindung des Benzylcyanids gibt mit Benzoylchlorid eine Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$ (S. 304 Zeile 22 v. o.) und wenig ms-Cyan-desoxybenzoin (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 349).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Anilin in Benzol bei 15°: OTT, *B.* 55, 2122. Beim Kochen mit salzsaurem 2-Amino-resorcin bildet sich 4-Benzoyloxy-2-phenyl-benzoxazol (Syst. Nr. 4226) (HENRICH, *B.* 54, 2496). — Benzoylchlorid reagiert mit Berylliumdimethyl unter Bildung von Dimethyl-phenyl-carbinol (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* 1927, 2668). Mit Phenylmagnesiumbromid in Äther entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Triphenylcarbinol, Benzophenon und Diphenyl (GI., FOTHERGILL, PARKER, *R.* 48, 750, 751; vgl. a. ÖSTLING, *C.* 1921 I, 620). Überschüssiges Benzoylchlorid wirkt auf Quecksilberdiphenyl (vgl. H 193) in siedendem Benzol oder ohne Lösungsmittel bei 100° oder höherer Temperatur unter Bildung von Benzophenon, Phenylquecksilberchlorid und Diphenyl (?) ein (CALVERY, *Am. Soc.* 48, 1011); überschüssiges Quecksilberdiphenyl wird dagegen durch Benzoylchlorid in Benzol auch bei mehrtägigem Kochen nicht verändert (WHITMORE, THURMAN, *Am. Soc.* 51, 1493 Anm. 8). Benzoylchlorid liefert beim Behandeln mit Äthylaluminiumdijodid (E II 4, 1024) in Äther Propiophenon und 1.1-Dibenzoyl-äthan (LEONE, *G.* 55, 305; *R. A. L.* [6] 1, 444).

Physiologisches Verhalten; Verwendung.

Über das physiologische Verhalten vgl. MORITA, *Ar. Pth.* 78 [1915], 203; H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 368; FLURY, *Z. exp. Med.* 18 [1921], 567.

Herstellung eines rotbraunen Schwefelfarbstoffs durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit 4'-Amino-4-oxy-diphenylamin und Schwefel: I. G. Farbenind., D.R.P. 435612; *C.* 1927 I, 367; *Frdl.* 15, 800. Verwendung bei der Herstellung von schwefelhaltigen Phenolharzen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 418498, 425798; *C.* 1926 I, 251, 2854; *Frdl.* 15, 1186, 1188. Herstellung von Effektfäden durch Behandlung von mercerisierter Baumwolle mit Benzoylchlorid: CASSELLA & Co., D.R.P. 346883; *C.* 1922 II, 454; *Frdl.* 14, 1107.

Additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Benzoylchlorid.

Verbindung mit Schwefelsäure $C_7H_5OCl + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot CCl(OH) \cdot O \cdot SO_3H(?)$. B. Durch Einw. von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoylchlorid in Chloroform (BERGMANN, RADT, *B.* 54, 1653) oder Tetrachlorkohlenstoff (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1227). Nadeln. F: 52—53° (nach vorhergehendem Sintern) (B., R.). Leicht löslich in trockenem Äther, warmem Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther (B., R.). Ist über Phosphorperoxyd einige Tage unverändert haltbar (B., R.); zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Benzoylschwefelsäure (S. 159) (E., Mitarb.). Wird durch Wasser sofort zersetzt (B., R.).

Verbindung mit Aluminiumchlorid $C_7H_5OCl + AlCl_3$ (H 194; E I 95). 100 cm³ Schwefelkohlenstoff lösen bei 4° 1,4 g; Löslichkeit in Gemischen von Benzol + Schwefelkohlenstoff: WILSON, FULLER, *J. ind. eng. Chem.* 14 [1922], 408. Einwirkung von Äthylen s. S. 161.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_4ClS = C_6H_5 \cdot CCl(OH) \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5(?)$. B. Bei 1/2-stdg. Erwärmen von Nitrosylschwefelsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1225). Gelbbraune, sehr hygroskopische Krystalle. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Aufbewahren Chlorwasserstoff ab. Wird durch Wasser in Benzoesäure, Schwefelsäure und Salzsäure gespalten. Gibt mit Alkohol Äthylbenzoat.

Verbindung $C_{16}H_{13}O$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 122). — B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Zink in Äther (K., FUCHS; vgl. dagegen VARVOGLIS, *B.* 70 [1937], 2392) oder Äthylacetat (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* 29 [1903], 141). — Braungelb, amorph. F: 125—130° (K., FUCHS; N., FR.). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwerer in Alkohol (K., FUCHS).

Benzoylbromid $C_7H_5OBr = C_6H_5 \cdot COBr$ (H 195; E I 95). B. Bei der Einw. von Brom auf Dibenzyläther, neben Benzylbromid (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 2359). Beim Kochen von Benzoesäure mit Phosphorpentabromid in Benzol, besser durch Eintragen von Natriumbenzoat in eine Suspension von Phosphorpentabromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609, 610). In nahezu theoretischer Ausbeute beim Kochen von Natriumbenzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (A., U., *Am. Soc.* 42, 608). — Kp_{745} : 217—218° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 762); Kp_{739} : 218—220° (A., U.). — Gibt beim Behandeln mit Magnesium in Äther + Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Benzoesäure und harzige Produkte (TISCHTSCHENKO, *Bl.* [4] 37, 632). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenol bei 25°: BE., G., *Helv.* 9, 748, 749. Benzoylbromid liefert mit 2,5 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur Triphenylcarbinol und sehr wenig Diphenyl (GILMAN, FOTHERGILL, PARKER, *R.* 48, 750).

Benzoyljodid $C_7H_5OI = C_6H_5 \cdot COI$ (H 195; E I 95). Kp_{12} : 113—114°; D^{15} : 1,772 (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 762). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenol bei 25°: B., G., *Helv.* 9, 748, 749.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Ammoniak.

a) Benzamid.

Benzoessäure-amid, Benzamid $C_6H_7ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 195; E I 96).**Bildung.**

Aus α -Benzaldoxim beim Überleiten über fein verteiltes Kupfer in Gegenwart von Wasserstoff bei 200° (YAMAGUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 33; C. 1926 I, 1397), beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 125—130° (MINUNNI, D'URSO, G. 58, 503; FUSCO, MUSANTE, G. 67 [1937], 253, 256) und bei längerem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, WHITEHEAD, *Soc.* 1927, 2935). Bei der Einw. von Ammoniumcyanid auf Benzil in verd. Äther (DAKIN, HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 55, 490). Beim Erhitzen von Benzophenon mit Natriumamid in nicht völlig wasserfreiem Benzol oder Toluol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (HALLER, BAUER, *C. r.* 147 [1908], 824; *A. ch.* [8] 16 [1909], 147).

Bei der Einw. von Ammoniak auf Chlormethylbenzoat in Äther (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 665), auf Benzoesäureanhydrid in Alkohol oder Wasser (AUTENRIETH, THOMAE, B. 57, 436) und auf Dibenzoylperoxyd in Aceton (GELISSEN, HERMANS, B. 59, 67). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Magnesiumamidjodid $Mg(NH_2)I$ in Äther (ODDO, CALDERARO, G. 58, 71). Beim Erhitzen von Dibenzamid mit Anilin und Natrium in Benzol oder mit Anilinhydrochlorid auf 140—145° (BRUNNER, SEEGER, DITTRICH, M. 45, 78, 79). Entsteht aus Benzonitril als Kaliumsalz beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und flüssigem Ammoniak im Rohr auf 175° (CORNELL, *Am. Soc.* 50, 3316), als saures Sulfat bei langsamem Erwärmen mit 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat und etwas Anilinhydrochlorid auf 75° (ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co., D. R. P. 463721; C. 1928 II, 1486; *Frdl.* 16, 201). Beim Überleiten von Benzamidoxim über fein verteiltes Kupfer im Wasserstoffstrom bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 36; C. 1926 I, 3538).

Beim Behandeln von Benzil-bis-cyanhydrin (Syst. Nr. 1167) mit methylalkoholischem Ammoniak (DAKIN, HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 55, 491). Aus Benzoylformhydroxamsäure (Syst. Nr. 1289) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (GASTALDI, G. 54, 586). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff auf 210° (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* 51, 2222).

Physikalische Eigenschaften.

Härte der stabilen Form: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* 102, 332. F: 132,5—133,5° (MINUNNI, D'URSO, G. 58, 503, 504; vgl. FUSCO, MUSANTE, G. 67 [1937], 253, 256), 130° (MAILHE, *Bl.* [4] 37, 1395), 127—127,5° (TAYLOR, DAVIS, *J. phys. Chem.* 32, 1470). Kp: 290° (DURRANS, *Soc.* 121, 48), 288° (MAILHE). Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1185; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2128. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: DAHM, *J. opt. Soc. Am.* 15, 270, 272; C. 1928 I, 1682.

Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln s. in Tabelle 1. Benzamid ist in Nitrobenzol bei 25—35° sehr schwer löslich (FINKELSTEIN, KUDRA, *Ph. Ch.* 131, 340; *Ж.* 60, 783). Löslichkeit in Chinolin und in Alkohol + Chinolin bei 20—25°: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* 43, 1755; in

Tabelle 1. Löslichkeit von Benzamid.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Gew.-% bei						
	12°	30°	50°	70°	90°	110°	120°
Wasser ¹⁾ 2)	0,575	—	2,0	7,5	81,0	95,0	—
Äthylalkohol ²⁾ 3)	—	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0	95,5
Tetrachlorkohlenstoff ²⁾	—	—	—	—	—	45,0	85,5
Schwefelkohlenstoff ²⁾	—	—	—	—	—	75,0	90,0

¹⁾ OLIVERI-MANDALÀ, G. 56, 899. — ²⁾ PLEUGER, *Phys. Z.* 26, 168; C. 1925 I, 2206. —

³⁾ Vgl. a. PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* 43, 1755.

wäBr. Antipyrin-Lösung bei 12°: OLIVERI-MANDALÀ, G. 56, 899. Zustandsdiagramm der ternären Systeme mit Alkohol + Wasser, Alkohol + Schwefelkohlenstoff und Alkohol + Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen: PLEUGER, *Phys. Z.* 26, 168; C. 1925 I, 2206. Benzamid löst sich farblos in flüssigem Schwefeldioxyd und in flüssigem Ammoniak (DE CARLI, G. 57, 352).

Krystallisation gefärbter Benzamid-Krystalle aus der mit Methylviolett versetzten unterkühlten Schmelze: TAMMANN, LAASS, *Z. anorg. Ch.* 172, 68, 73. Kryoskopisches Verhalten in Brom: FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* 121, 52; *Ж.* 58, 568. Thermische Analyse binärer Systeme, in denen Eutektika auftreten, s. Tabelle 2 auf S. 164. Thermische Analyse des pseudobinären Systems mit Acetanhydrid: KREMANN, MAUERMANN, OSWALD, M. 43, 338; zur thermischen Analyse des Systems mit 4-Nitroso-dimethylanilin (KREMANN, WLK, M. 40, 75) vgl. RHEINBOLDT, *J. pr.* [2]

Tabelle 2. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika		Komponente	Eutektika	
	Erstarrungspunkt	% Benzamid *)		Erstarrungspunkt	% Benzamid *)
1.4-Dioxy-naphthalin ¹⁾ . .	91	61,5	2.6-Dioxy-naphthalin ¹⁾ . .	87	48
1.5-Dioxy-naphthalin ¹⁾ . .	106	72	2.7-Dioxy-naphthalin ¹⁾ . .	78	52
1.6-Dioxy-naphthalin ¹⁾ . .	90	45	Essigsäure ²⁾	—2	27
1.8-Dioxy-naphthalin ¹⁾ . .	46	46	Benzoessäure ²⁾	ca. 78	55
2.3-Dioxy-naphthalin ^{1) b)} .	80	48	Benzoessäureanhydrid ²⁾ . .	36	93
	106	75			Mol.-%

¹⁾ KREMMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* 48, 184, 205. — ²⁾ K., MAUERMANN, OSWALD, *M.* 48, 337—343.

*) Gew.-%, sofern nichts anderes angegeben. — ^{b)} Additionelle Verbindung $3C_7H_7ON + C_{10}H_8O_2$; F: 113°.

111, 259. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 17; *C.* 1928 I, 166. Dichte von Lösungen in flüssigem Brom bei 18° und 75°: FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* 121, 50; *Ж.* 58, 568. Aufnahme von Benzamid aus wäßr. Lösungen durch Nitroside und nitririerte Baumwollfaser: K. H. MEYER, SCHUSTER, BÜLOW, *Melliand Textilb.* 7 [1926], 29; *C.* 1926 II, 109.

Lösungen von Benzamid in Brom zeigen keine Zersetzungsspannung (FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* 115, 307). Elektrische Leitfähigkeit in Nitrobenzol bei 120°: FI., KUDRA, *Ph. Ch.* 181, 340; *Ж.* 60, 783; in flüssigem Brom zwischen 0° und 37° und bei 75°: FI., *Ph. Ch.* 121, 47; *Ж.* 58, 568. Einfluß von Benzamid auf die Leitfähigkeit von Brom in Nitrobenzol: FI., KU. Die elektrolitische Dissoziationskonstante (vgl. E I 96) liegt zwischen 1×10^{-14} und 1×10^{-15} (BRANCH, CLAYTON, *Am. Soc.* 50, 1686; vgl. a. SABALITSCHKA, KUBISCH, *Z. anorg. Ch.* 134, 85, 86). Elektrometrische Titration von Benzamid in Eisessig mit Schwefelsäure: HALL, CONANT, *Am. Soc.* 49, 3053.

Benzamid begünstigt in geringem Maße die Autoxydation von Acrolein und von Benzaldehyd (MOUREU, DUFFRAISSE, BADOCHÉ, *C. r.* 183, 411).

H 196, Z. 13 v. u. statt „A. ch. [8] 3, 336“ lies „A. ch. [8] 8, 336“.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Beim Überleiten von Benzamid-Dampf über Nickel bei 420° entstehen Anilin, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Spuren von Benzol (MALLER, *Bl.* [4] 87, 1395). Benzamid liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Eisen(III)-chlorid Benzhydroxamsäure; bei Anwendung von überschüssigem Wasserstoffperoxyd bildet sich Benzoessäure (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 52 I, 108). Gibt bei der elektrolitischen Reduktion (vgl. H 197) an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° und einer Stromdichte von 0,2 Amp./cm² Benzylamin und geringere Mengen Benzylalkohol (KINDLER, *Ar.* 1927, 390, 400; vgl. a. D. R. P. 396453; *C.* 1924 II, 1404; *Frdl.* 14, 401).

Beim Chlorieren in wäßriger oder essigsaurer Lösung entsteht zunächst N-Chlor-benzamid (vgl. E I 96), dann N,N-Dichlor-benzamid; N-Chlor-benzamid erhält man in ca. 90% Ausbeute beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzamid in ca. 3 n-Salzsäure (ELLIOTT, *Soc.* 121, 203). Benzamid liefert bei 6-stdg. Einw. von Salpetersäure (D¹⁸: 1,505) bei —15° 69% 3-Nitrobenzamid und ca. 3% 4-Nitro-benzamid (COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 841). Beim Erhitzen mit Aluminiumsulfid in Gegenwart von krystallwasserhaltigem Natriumsulfat im Rohr auf 240—250° entsteht quantitativ Thiobenzamid (KINDLER, FINNDORF, *B.* 54, 1079). Benzamid gibt mit Dischwefeldichlorid N,N'-Thio-bis-benzamid (S. 214) (NAIK, *Soc.* 119, 1167, 1168). Beim Kochen mit Sulfurylchlorid erhält man wenig Benzonitril (DURRANS, *Soc.* 121, 48). In guter Ausbeute bildet sich Benzonitril beim Behandeln von Benzamid mit Phosphoroxychlorid in kaltem wasserfreiem Pyridin (FREUNDLER, *Bl.* [4] 9 [1911], 738 Anm.) und beim Erhitzen mit p-Toluolsulfchlorid oder β -Naphthalinsulfchlorid und Natrium- oder Kaliumchlorid auf 100—130° (Höchstes Farbw., D. R. P. 380323; *C.* 1924 I, 1272; *Frdl.* 14, 366). Benzamid wird bei 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 155—160° weitgehend zu Benzoessäure hydrolysiert (BERGER, OLIVER, *R.* 46, 603). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure und Natronlauge bei 80°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* 148, 206.

Über den Verlauf der Reaktion von Silberbenzamid mit Alkyljodiden (H 198) vgl. v. AUWERS, WEGENER, *J. pr.* [2] 106, 227, 242. Beim Behandeln von Silberbenzamid mit Allyljodid in Äther erhält man nicht Benziminoallyläther, sondern Benziminopropyläther (v. AU., WE.).

Geschwindigkeit der Umsetzung von Benzamid mit alkoh. Salzsäure bei 45°: TAYLOR, DAVIS, *J. phys. Chem.* **32**, 1471. Geschwindigkeit der Reaktion mit Acetanhydrid (Bildung von Benzonitril, N-Acetyl-benzamid und Essigsäure; vgl. a. H 199) bei 78° und 98°: KREMANN, RÖSLER, PENKNER, *M.* **43**, 145. Benzamid liefert bei $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Semicarbazid-hydrochlorid auf 190—200° N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (MAZUREWITSCH, *Ж.* **61**, 1592). Beim Erwärmen mit 5-Oxymethyl-furfural unter Zusatz von wenig Salzsäure auf dem Wasserbad bildet sich [5-Oxymethyl-furfuryliden]-bis-benzamid (KARASHIMA, *H.* **184**, 270).

Benzamid wird durch Magen- und Sojabohnen-Urease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230). Zum physiologischen Verhalten (H 200; E I 96) vgl. noch H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 368.

Nachweis als N-Benzoyl-phthalimid (F: 168°): EVANS, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 3652.

Additionelle Verbindungen des Benzamids.

$C_7H_7ON + 2Br$ (H 200). F: 70—72° (FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* **121**, 48; *Ж.* **58**, 568). Dichte und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Nitrobenzol bei 25° und 35° und Einfluß von überschüssigem Brom auf die elektrische Leitfähigkeit: FI., KUDRA, *Ph. Ch.* **181**, 340; *Ж.* **60**, 783. Bei der Elektrolyse in Nitrobenzol scheidet sich an der Anode Brom, an der Kathode Benzamid ab; die Lösung in Nitrobenzol zeigt keine Zersetzungsspannung (FI., KU.). Spannung von Konzentrationsketten mit $C_7H_7ON + 2Br$ in Nitrobenzol: FI., KU. — $3C_7H_7ON + NaI + 2I$ (E I 96). Die Zusammensetzung ist fraglich (vgl. CLOVER, *Am. Soc.* **42**, 1255). — $8C_7H_7ON + 2KI + 5I$ (E I 97 als Verbindung $3C_7H_7ON + KI + 2I$ beschrieben). Zur Zusammensetzung vgl. CLOVER. Schmilzt bei 130°. — $C_7H_7ON + CuCl_2$. Hellgrüne Prismen. F: 230° (BELLADEN, ASTENGO, *R. A. L.* [5] **32 I**, 492). Löst sich in Alkohol mit grüner Farbe. Wird durch kaltes Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + HAuCl_4$. Gelbe Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (FRICKE, RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 142). Löst sich in konz. Salzsäure. Zersetzt sich bei längerem Erwärmen unterhalb 100° unter Abscheidung von Gold.

$C_7H_7ON + CdCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 450° (BELLADEN, ASTENGO, *R. A. L.* [5] **32 I**, 491). Wird durch warmes Wasser zersetzt. — $C_7H_7ON + CdBr_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 450° (B., A.). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $4C_7H_7ON + Cd(NO_3)_2$. Oktaeder (aus Alkohol). F: 194° (B., A., *R. A. L.* [5] **32 I**, 492). Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + SbCl_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 138° bei schnellem Erhitzen (B., A., *R. A. L.* [5] **32 I**, 492). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + BiCl_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol (B., A., *R. A. L.* [5] **32 I**, 493). Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Braungelbe Krystalle. Erweicht bei langsamem Erwärmen bei ca. 100° und ist bei 130—140° geschmolzen (FRICKE, RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 145). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Schwer löslich in kalter, leicht in heißer konzentrierter Salzsäure unter Zersetzung. [MATERNE]

b) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxy-Verbindungen.

Benzoessäure-methylamid, N-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 201; E I 97). B. Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Methylamin in eine äther. Lösung von Benzoessäure-[α -brom-benzylester] (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 657). Durch Erwärmen von Benzaldoxim-N-methyläther (E II 7, 162) mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **1926**, 2414). — Kp_{15} : 164—165° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* **55**, 3167).

Benzoessäure - dimethylamid, N,N - Dimethyl - benzamid $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ (H 201; E I 97). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstoff die Verbindung $2C_8H_{11}ON + P_2S_5$; beim Erwärmen in Xylol entsteht daneben N,N-Dimethylthiobenzamid, das auch beim Erwärmen der Additionsverbindung mit neutralen Lösungsmitteln erhalten wird (KINDLER, *A.* **481**, 208). — $2C_8H_{11}ON + P_2S_5$. Dickes Öl. Wird durch Wasser zersetzt.

N - [β -Chlor-äthyl] - benzamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 202). B. Aus β -Chlor-äthylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2741). — F: 104—105°.

N-Methyl-N-äthyl-benzamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ (H 202). Kp_{17} : 163—165° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* **55**, 3167). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140° und Zersetzen des entstandenen N-Äthyl-benzimidchlorids mit Wasser N-Äthylbenzamid und geringe Mengen Benzonitril.

Benzoessäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 202). B. Bei der Einw. von Diäthylamin auf Benzoessäure-chlormethylester in Äther (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 665) und auf Benzoessäure-[α -brom-benzylester] in Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 657). — Kp_{35} : 173—175° (U., A.). D_4^{20} : 1,010 (MAXIM, *Chem. Abstr.* **24** [1930], 94).

Refraktion und Dispersion: M. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid Propiophenon, mit Benzylmagnesiumchlorid Desoxybenzoin und geringe Mengen 1.2.3.4-Tetraphenyl-buten-(2)-on-(1)(?) (M., *C. r.* 182, 1394; *A. ch.* [10] 9, 70). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid (M., *A. ch.* [10] 9, 73).

N-[β , γ -Dichlor-propyl]-benzamid $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. B. Durch Leiten von Chlor in eine Lösung von N-Allyl-benzamid in feuchtem Chloroform unter Kühlung, neben γ -Chlor- β -benzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* 54, 1651). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 100—101° (korr.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther und Wasser.

N-[β , γ -Dibrom-propyl]-benzamid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (H 203). Zur Bildung aus N-Allyl-benzamid und Brom vgl. BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* 54, 2143.

N-Äthyl-N-propyl-benzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{12} : 158—160° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* 55, 3168). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140° und Zersetzen des entstandenen N-Propyl-benzimidchlorids mit Eiswasser N-Propyl-benzamid.

N-[β -Chlor-isopropyl]-benzamid $C_{10}H_{13}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. B. Aus 1-Chlor-2-amino-propan und Benzoylchlorid in Natronlauge (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* 50, 2741). — F: 74—75°.

N-Methyl-N-isopropyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Dickes Öl. Kp_{13} : 144° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1428).

Benzoesäure-butylamid, N-Butyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von N-Propyl-N-butyl-benzamid mit Phosphorpentachlorid auf 150° und Zersetzen des entstandenen N-Butyl-benzimidchlorids mit Wasser (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* 55, 3170). Aus Butylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* 45, 3088). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68—70° (v. B., W.).

N-[β -Chlor-butyl]-benzamid, 2-Chlor-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 69° (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* 12, 612).

N-[δ -Chlor-butyl]-benzamid, 4-Chlor-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$ (H 203). B. Durch Destillation von 1.4-Bis-benzamino-butan mit PCl_5 bei 3 bis 4 mm Druck, neben 1.4-Dichlor-butan (v. BRAUN, LEMKE, *B.* 55, 3530). — F: 54—55°. — Gibt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 4-Benzamino-1-phenyl-butan (v. B., L., *B.* 55, 3534).

N-[δ -Brom-butyl]-benzamid, 4-Brom-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Br$. B. Durch Einw. von 2 Mol Benzoylchlorid und festem Natriumdicarbonat auf δ -Brom-butylamin in Wasser bei 0° (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 846). — Krystalle (aus Äther). F: 52° (korr.).

N-[δ -Jod-butyl]-benzamid, 4-Jod-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2I$ (H 203). B. Analog der vorangehenden Verbindung (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 846).

N-Propyl-N-butyl-benzamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Öl. Kp_{12} : 175—178° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* 55, 3170). — Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150° und Zersetzen des entstandenen N-Butyl-benzimidchlorids mit Wasser N-Butyl-benzamid.

N-di-sek.-Butyl-benzamid, inakt. 2-Benzamino-butan $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 97). F: 84—85° (unkorr.) (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* 45, 3088).

1-Chlor-2-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzin). F: 91—92° (unkorr.) (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* 45, 3087).

3-Chlor-2-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 105—106° (unkorr.) (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* 45, 3087).

N-[β -Chlor-isobutyl]-benzamid, 2-Chlor-1-benzamino-2-methyl-propan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3)_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 97—98° (DERSIN, *B.* 54, 3161). — Liefert beim Kochen mit Wasser 5.5-Dimethyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolin.

N-[Chlor-tert.-butyl]-benzamid, 1-Chlor-2-benzamino-2-methyl-propan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$. F: 83—84° (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* 50, 2741).

Benzoesäure-n-amylamid, N-n-Amyl-benzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (E I 97). Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 31—32° (INGOLD, VASS, *Soc.* 1928, 3126). Kp_{18} : 205—210°.

N-[ϵ -Chlor-n-amyl]-benzamid, 5-Chlor-1-benzamino-pentan $C_{13}H_{16}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Cl$ (H 203; E I 98). Analog der Reaktion mit Benzol (E I 98) verlaufen

auch die Reaktionen mit Toluol und Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. BRAUN, KÜHN, *B.* 60, 2563).

N-tert.-Amyl-benzamid, 2-Benzamino-2-methyl-butan $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 93—94° (unkorr.) (COLEMAN, YAGER, *Am. Soc.* 51, 569).

Linksdrehendes 8-Benzamino-2,6-dimethyl-octan, Benzoyl-dihydromenthonylamin, Benzoyl-dihydrocitronellylamin $C_{17}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Dickes Öl. $K_{p0,5}$: 201—202° (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* 62, 1304). D_4^{20} : 0,9595. $[\alpha]_D^{20}$: —1,73° (unverdünnt). — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol PCl_5 auf dem Wasserbad und Destillieren des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck Dihydromenthonylchlorid (E II 1, 130) und Benzonitril (v. B., K., R., *B.* 62, 1301).

N-n-Tridecyl-benzamid, Benzoyl-n-tridecylamin $C_{20}H_{33}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 69° (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 6; *C.* 1927 II, 265).

N-Allyl-benzamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ (H 204). Darstellung durch Benzoylierung von Allylamin in alkal. Lösung: BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* 54, 2143. — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. F: ca. 17° (BE., R., BRAND, *B.* 54, 1651 Anm. 1). — Beim Leiten von Chlor in eine Lösung von Allylbenzamid in feuchtem Chloroform unter Kühlung entstehen N-[γ -Dichlor-propyl]-benzamid und γ -Chlor- β -benzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (BE., R., BR., *B.* 54, 1651). Reagiert analog mit Brom in Chloroform (BE., D., R., *B.* 54, 2143).

6-Benzamino-2-methyl-hepten-(2) $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$. B. Aus 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) und Benzoylchlorid unter Eiskühlung (HELFERICH, DOMMER, *B.* 58, 2014). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 87—88°. — Liefert beim Ozonisieren in Eisessig unter Eiskühlung, Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub und Destillieren unter vermindertem Druck 1-Benzoyl-2-methyl-4-pyrrolin.

N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-benzamid, 3-Chlor-2-oxy-1-benzamino-propan $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (E I 99). B. Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf 5-Chlormethyl-2-phenyl-oxazolidin in Chloroform und nachfolgendes Schütteln mit 5n-Salzsäure oder besser mit rauchender Salzsäure (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* 54, 1648; BE., BR., WEINMANN, *H.* 131, 86). — Tafeln (aus Essigester + Petroläther oder Aceton + Petroläther). F: 107—108° (korr.) (BE., R., BR.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und heißem Essigester, schwer in Benzol, Äther und kaltem Wasser. Die wäbr. Lösung reagiert neutral (BE., R., BR.). — Geht bei der Einw. von Thionylchlorid in 5-Chlormethyl-2-phenyl-4-oxazolin über (BE., *H.* 137, 42).

N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-benzamid, 3-Brom-2-oxy-1-benzamino-propan $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. B. Durch Einw. von Natronlauge auf γ -Brom- β -benzoyl-oxy-propylamin (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* 54, 2145). — Tafeln (aus Essigester). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser.

N-[γ -Jod- β -oxy-propyl]-benzamid, 3-Jod-2-oxy-1-benzamino-propan $C_{10}H_{12}O_2NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2I$. B. Beim Erwärmen von N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-benzamid mit Natriumjodid in Acetessigester im Dunkeln auf 90° (BERGMANN, *H.* 137, 42). — Tafeln (aus Essigester). F: 138—139°. — Gibt beim Aufkochen mit Wasser β -Qxy- γ -benzoyloxy-propylamin (S. 154).

N-[γ -Jod- β -lauroyloxy-propyl]-benzamid $C_{22}H_{34}O_3NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2I) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. B. Aus N-[γ -Jod- β -oxy-propyl]-benzamid und Lauroylchlorid in Pyridin (BERGMANN, *H.* 137, 43). — Nadeln (aus Äther). F: 50—51°. — Gibt beim Kochen mit Silbernitrit und verd. Alkohol γ -Benzamino-propylenglykol- β -lauroat (S. 168).

N-[γ -Jod- β -stearoyloxy-propyl]-benzamid $C_{28}H_{46}O_3NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2I) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. B. Aus N-[γ -Jod- β -oxy-propyl]-benzamid und Stearinsäurechlorid in Pyridin (BERGMANN, *H.* 137, 42). — Im Original sind keine Eigenschaften angegeben.

β , β -Bis-benzamino-dipropyldisulfid $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. Blättchen. Sintert und schmilzt bei 157—170° (BOESE, *B.* 58, 2002).

Bis-[ϵ -benzamino-n-amy]-sulfid $C_{24}H_{32}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot S)_2$. B. Aus N-[ϵ -Chlor-n-amy]-benzamid und Natriumsulfid in siedendem wäbrigem Alkohol (FÖLDI, *B.* 62, 1708). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (unkorr.). — Beständig gegen heiße konzentrierte Natronlauge.

Bis-[ϵ -benzamino-n-amy]-disulfid $C_{24}H_{32}O_2N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot S-)_2$. B. Aus N-[ϵ -Chlor-n-amy]-benzamid und Natriumdisulfid in heißem verdünntem Alkohol (FÖLDI, *B.* 62, 1708). — Schuppen (aus Alkohol). F: 132—133° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

3-Benzamino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[α -benzamino-äthyl]-carbinol $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-butanol-(2) und Benzoylchlorid in Natronlauge (READ, REID, *Soc.* 1928, 1491). — Öl.

3-Benzaminomethyl-pentanol-(3), Benzinomethyl-diäthyl-carbinol $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Aminomethyl-diäthyl-carbinol nach SCHOTTEN-BAUMANN (THOMAS, BETTZICHE, *H.* 140, 249). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Hippursäureäthylester in Äther, besser in Anisol, oder auf Hippursäurechlorid in Äther (Th., B., *H.* 140, 283, 290). — Nadeln. *F.*: 104° (Th., B., *H.* 140, 249). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol. — Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge in Aminomethyl-diäthyl-carbinol und Benzoesäure gespalten (Th., B., *H.* 140, 292). Lagert sich beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder bei 3-stdg. Kochen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure in nicht näher beschriebenes Aminomethyl-diäthyl-carbinol-benzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (?) um, das bei längerem Aufbewahren wieder in Benzinomethyl-diäthyl-carbinol übergeht und bei der Einw. von Natriumnitrit und Schwefelsäure ein farbloses, öliges Produkt liefert (Th., B., *H.* 140, 239; 146, 233). Bei längerem Kochen von Benzinomethyl-diäthyl-carbinol mit konz. Salzsäure erfolgt Spaltung in Benzoesäure, Ammoniak und Diäthylacetaldehyd (?) (Th., B., *H.* 140, 294).

2-Benzamino-3-äthyl-pentanol-(3), Diäthyl-[α -benzamino-äthyl]-carbinol $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf dl-Alaninäthylester oder dessen Hydrochlorid in Äther und Umsetzung des entstandenen Diäthyl-[α -amino-äthyl]-carbinols mit Benzoylchlorid (THOMAS, BETTZICHE, *H.* 140, 252; B., *H.* 161, 188). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Benzoyl-dl-alanin-äthylester in Äther (Th., B., *H.* 140, 289). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 104—105° (Th., B., *H.* 140, 253). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Wird bei mehrstündigem Kochen mit wässrig-alkoholischer Natronlauge in Diäthyl-[α -amino-äthyl]-carbinol und Benzoesäure gespalten (Th., B., *H.* 140, 292). Lagert sich beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder bei 3-stdg. Kochen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure in nicht näher beschriebenes Diäthyl-[α -amino-äthyl]-carbinol-benzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (?) um, das bei längerem Aufbewahren wieder in Diäthyl-[α -benzamino-äthyl]-carbinol übergeht (Th., B., *H.* 140, 295; B., *H.* 146, 234).

3-Benzamino-2,5-dimethyl-hexanol-(2), N-Benzoyl- α,α -dimethyl-leucinol $C_{15}H_{23}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Linksdrehende Form. *B.* Aus [Benzoyl-(-)-leucin]-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, JÄGGI, TAKAHASHI, *Helv.* 8, 362). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 113°. Ist im Hochvakuum destillierbar. $[\alpha]_D^{18} = -40,8^\circ$ (Alkohol; $p = 1,5$). Leicht löslich in Äther, Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, löslich in heißem Wasser und heißem Ligroin. — Spaltet beim Behandeln mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur kein Wasser ab (K., J., T.).

γ -Benzamino-propylenglykol- β -laurat $C_{25}H_{41}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[γ -Jod- β -lauröxyloxy-propyl]-benzamid und Silbernitrit in siedendem verdünntem Alkohol (BERGMANN, *H.* 137, 43). — *F.*: 79—80°.

3-Benzamino-2-oxy-1-benzoyloxy-propan, γ -Benzamino-propylenglykol- α -benzoat $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid oder anderen Salzen des β,γ -Dibenzoyloxy-propylamins beim Behandeln mit Alkalilauge, Sodalösung oder Pyridin bei Zimmertemperatur oder beim Kochen mit Natriumacetat-Lösung (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 952; BE., BR., *B.* 56, 1282). Durch Einw. von Salzsäure (D: 1.19) auf höherschmelzendes oder niedrigerschmelzendes 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl-3-benzoyl-oxazolidin in Äther (BE., BR., D., *B.* 54, 950). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 109° (korr.) (BE., BR., D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Äther und Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid, zuletzt unter Erwärmen, Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser oder Eiswasser und nachfolgenden Erwärmen auf 60° inakt. β,γ -Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (BE., BR., D., *B.* 54, 951). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther oder mit Thionylchlorid bei 18° 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolin-hydrochlorid (BE., BR., *B.* 56, 1281). Gibt beim Schütteln mit Phosphoroxychlorid in trockenem Chloroform die Verbindung $C_{17}H_{15}O_6NCl_2P$ (s. u.) (BE., BR., *B.* 56, 1282).

Verbindung $C_{17}H_{15}O_6NCl_2P$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol + Äther). *F.*: 102—103° (Zers.) (BERGMANN, BRAND, *B.* 56, 1282). Löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther. — Wird durch Alkohol und Wasser unter Bildung von β,γ -Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid zersetzt. Liefert beim Verreiben mit Pyridin 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolin.

3-Benzamino-1,2-dibenzoyloxy-propan, γ -Benzamino-propylenglykol-dibenzoat, O,O'-N-Tribenzoyl-[γ -amino-propylenglykol] $C_{24}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin auf γ -Benzamino-propylenglykol.

α -benzoat oder auf γ -Amino-propylenglykol (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 951). — Krystalle. F: 113—114° (korr.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit, Lösen in Alkohol und Behandeln mit 5*n*-Salzsäure β - γ -Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (BE., BR., D., *B.* 54, 962).

3-Benzamino-2.5-dimethyl-hexandiol-(2.5) $C_{15}H_{23}O_3N = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Linksdrehende Form. *B.* Aus [N-Benzoyl-l(+)-asparaginsäure]-diäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbad (KARRER, JÄGGI, TAKAHASHI, *Helv.* 8, 363). — Nadeln (aus Benzol). F: 148° (KARRER, J., T.), 146—147° (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 40; *C.* 1928 II, 50). $[\alpha]_D^{20} = -16,4^\circ$ (Wasser; $p = 1,7$) (KARRER, J., T.). Beim Behandeln mit Thionylchlorid unter Kühlung oder beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht ein Gemisch aus 4-Benzamino-2.5-dimethyl-hexen-(1)-ol-(5) und 4-Benzamino-2.5-dimethyl-hexen-(2)-ol-(5) (F: 134°; $[\alpha]_D = -36,6^\circ$ in Alkohol), das bei der Ozonspaltung Formaldehyd, Essigsäure und Aceton liefert (KARRER, J., T., *Helv.* 8, 363; KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 305 Anm.).

c) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Oxo-Verbindungen
bzw. Oxy-oxo-Verbindungen.

N - Oxymethyl - benzamid, N - Methylol - benzamid $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 207). Krystalle (aus Chloroform); wird durch Krystallisation aus verd. Alkohol (H 207) nicht rein erhalten. F: 104° (JONES, PYMAN, *Soc.* 127, 2598).

Methylen-bis-benzamid, Bis - benzamino - methan $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 208; E I 100). Gibt bei der Einw. von flüssigem Stickstofftrioxyd ein öliges Produkt, das leicht unter Rückbildung von Methylen-bis-benzamid hydrolysiert wird (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* 53/54, 984).

[2-Nitro-benzyliden] - bis - benzamid $C_{21}H_{17}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd und Benzamid in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (GLASER, FRISCH, *Ar.* 1928, 113). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218°. Unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer löslich in heißem Eisessig.

[3-Nitro-benzyliden] - bis - benzamid $C_{21}H_{17}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GLASER, FRISCH, *Ar.* 1928, 113). — Nadeln (aus Aceton). F: 224°. Unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer löslich in heißem Aceton und Eisessig, leichter in Pyridin.

N- β -Phenäthyliden-benzamid bzw. N-Styryl-benzamid, β -Benzamino-styrol $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzamid mit β -Brom-styrol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumcarbonat in p-Cymol (ROSENTHAL, NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* 60, 394). — Gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 174—175°. — Beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd in Dekalin bildet sich 1-Phenyl-isochinolin; die Reaktion ist nicht immer reproduzierbar.

N - Diphenylmethylen - benzamid, Benzophenon - benzoylimid $C_{20}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzophenon-imid mit Benzoylchlorid in Pyridin oder mit Benzoesäureanhydrid in Benzol (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3138, 3139). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther. Wird durch konz. Schwefelsäure gelb gefärbt. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure in Benzophenon und Benzamid bzw. Benzoesäure und Ammoniumchlorid gespalten; Ammoniak-Entwicklung erfolgt auch beim Kochen mit Alkalien.

N - Fluorenyliden - benzamid, Fluorenon - benzoylimid $C_{20}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \begin{array}{c} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Fluorenonimid in Pyridin auf dem Wasserbad (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3139). — Hellgelbe Blättchen. F: 130°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

1.2-Dioxy - 1.2 - bis - benzamino - äthan, α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan beim Kochen mit Wasser oder besser beim Aufbewahren mit wäbr. Aceton (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 334, 350). — Lamellen (aus Alkohol). F: 169—170° (Zers.). Mäßig löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Methanol und wäbr. Natronlauge. — Löst sich in methyllalkoholischer Kalilauge unter Bildung einer bei 126° schmelzenden krystallinen Verbindung. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird

allmählich Benzoesäure abgespalten. Liefert beim Kochen mit Phenylisocyanat das Dicarbanilat des 4,5-Dioxy-2-phenyl-1-benzoyl- Δ^2 -imidazolins (?) (Syst. Nr. 3534).

1.2-Diäthoxy-1.2-bis-benzamino-äthan, α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol-diäthyläther $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan und Alkohol, neben der höherschmelzenden Form (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 349). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 190—191° (Zers.). Löslich in heißem Benzol und Toluol.

b) Höherschmelzende Form. *B. s. o.* — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 219° (Zers.) (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 349). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Toluol.

1.2-Diisobutyloxy-1.2-bis-benzamino-äthan, α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol-diisobutyläther $C_{24}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan und Isobutylalkohol (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 349). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 214—215° (Zers.). Mäßig löslich in heißem Toluol und Alkohol, sehr schwer in Aceton und Äther.

1.2-Diacetoxy-1.2-bis-benzamino-äthan, α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol-diacetat $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol mit Acetanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure auf 70° (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 351). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 153—154°.

1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan, α,α' -Bis-benzamino-äthylenbromid $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 334). — *B.* Aus höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem α,β -Bis-benzamino-äthylen und 1 Mol Brom im Licht in viel Chloroform bei 18° oder besser in Tetrachloräthan bei 5—25° (R., R., H., *Helv.* 12, 347). — Pulver. Sintert bei ca. 148°, färbt sich dann dunkel und zersetzt sich bei ca. 177°. — Färbt sich bei monatelangem Aufbewahren braun. Liefert beim Kochen mit Wasser oder besser beim Aufbewahren mit wäßr. Aceton α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol (R., R., H., *Helv.* 12, 334, 350). Gibt beim Behandeln mit Alkohol bei Zimmertemperatur höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol-diäthyläther; bei der Umsetzung mit Isobutylalkohol erhält man α,α' -Bis-benzamino-äthylenglykol-diisobutyläther und geringe Mengen eines niedrigerschmelzenden Produkts (R., R., H., *Helv.* 12, 349). Gibt mit Äthylenglykol 2.3-Bis-benzamino-1.4-dioxan (Syst. Nr. 2921) (R., R., H., *Helv.* 12, 350). Beim Behandeln mit Anilin unterhalb 40° entsteht 1.2-Dianilino-1.2-bis-benzamino-äthan (R., R., H., *Helv.* 12, 350). Liefert mit Pyridin bei Zimmertemperatur die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 + 3C_5H_5N$ (s. u.) und ein öliges Produkt, das beim Kochen mit Pyridin in 1-Benzoyl-2-phenyl-imidazol-(4) (?) übergeht; die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei kurzem Kochen von 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan mit Pyridin und anschließendem mehrstündigen Erwärmen mit Natronlauge (R., R., H., *Helv.* 12, 352).

Verbindung mit Pyridin $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 + 3C_5H_5N$. *B. s. o.* — Krystalle. *F.*: 143—145° (unter Gelbfärbung) (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 352). Leicht löslich in Wasser und wäßr. Pyridin. Wird durch Natronlauge zersetzt.

3-Benzoyliminomethyl-d-campher bzw. 3-Benzaminomethylen-d-campher $C_{18}H_{21}O_2N =$
 $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH \\ CH \end{array} : N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} C \\ C \end{array} : CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, β -Form, cis-Form. *B.* Neben der α -Form beim Erhitzen von hochschmelzendem 3-Aminomethylen-d-campher (E II 7, 562) mit Benzoylchlorid in Pyridin auf 120°; Trennung erfolgt durch Krystallisation aus Ligroin (RUPE, SEIBERTH, KUSSMAUL, *Helv.* 3, 60). Beim Kochen der α -Form mit Pyridin (R., S., K., *Helv.* 3, 63). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). Monoklin prismatisch oder triklin pinakoidal (TSCHOPP). *F.*: 112°. $[\alpha]_D^{25}$: +228,3° (Pyridin; $p = 5,3$); Rotationsdispersion: R., S., K. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Geht bei Bestrahlung der Lösung in Ligroin mit ultraviolettem Licht in die α -Form über (R., S., K., *Helv.* 3, 62).

b) Höherschmelzende Form, α -Form, trans-Form. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt. — *B. s. im vorangehenden Abschnitt.* Entsteht ferner aus 3-Oxymethylen-d-campher (E II, 7, 561) und Benzamid in Eisessig in quantitativer Ausbeute (RUPE, SEIBERTH, KUSSMAUL, *Helv.* 3, 60). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 208°. $[\alpha]_D^{25}$: +219,3° (Pyridin; $p = 5,3$); Rotationsdispersion: R., S., K., *Helv.* 3, 61. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Pyridin, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylenbromid. — Geht beim Kochen mit Pyridin in die β -Form über.

1-Oxo-3-benzimino-1-phenyl-butan, Benzoylacetonebenzoylimid bzw. 3-Benzamino-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), N-Benzoyl-benzoylacetamin $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetamin (E II 7,

620) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in absol. Äther (BENARY, *B.* 60, 1834). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 114°. — Wird beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure in Benzamid, Benzoylacetone und Benzoesäure gespalten.

β -[Methyl-benzoyl-amino]-butyraldehyd-diäthylacetal $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von β -Methylamino-butyraldehyd-diäthylacetal mit Benzoylchlorid in 3%iger Natronlauge (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* 1926, 173). — Gelber Sirup.

γ -Benzamino-butyraldehyd $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CHO$. *B.* Durch Schütteln des Diäthylacetals mit 1 n-Schwefelsäure (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 148; *C.* 1928 I, 1646). — Liefert mit Malonsäure bei Gegenwart von etwas Piperidin in Pyridin β -[γ -Benzamino-propyl]-acrylsäure (SU.). Die Natriumdisulfit-Verbindung gibt mit konz. Kaliumcyanid-Lösung δ -Benzamino- α -oxy-valeronitril (KEIMATSU, SU., *J. pharm. Soc. Japan* 48, 10; *C.* 1928 I, 2077).

Diäthylacetal $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ -Amino-butyraldehyd-diäthylacetal und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 148; *C.* 1928 I, 1646). — Viscoses Öl. K_p : 187—189°. Erstarrt in Kältemischung.

Semicarbazone $C_{12}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 155—156° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 148; *C.* 1928 I, 1646).

6-Benzamino-2-methyl-hepten-(2)-on-(4) oder 2-Benzamino-2-methyl-hepten-(5)-on-(4) $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* In geringer Menge bei längerem Erhitzen von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (KIPPING, GREASLEY, *Soc.* 125, 2615). Entsteht aus 1-Benzoyl-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4) bei 3-stdg. Erwärmen mit Benzoylchlorid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten, oder bei 3-stdg. Kochen mit Benzoylchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Benzol (K., G., *Soc.* 125, 2616). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Petroläther. Leicht löslich in konz. Salzsäure; wird aus der Lösung nicht beim Verdünnen mit Wasser, sondern erst beim Neutralisieren ausgefällt. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 170—250° unter Bildung von Benzamid, Benzonitril, Ammoniak und anderen Produkten. Entfärbt Permanganat-Lösung und Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure.

Semicarbazone $C_{16}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{13} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: ca. 200° (KIPPING, GREASLEY, *Soc.* 125, 2615).

N-[4-Methoxy- β -phenäthyliden]-benzamid bzw. N-[4-Methoxy-styryl]-benzamid, β -Benzamino-4-methoxy-styrol $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β -Brom-4-methoxy-styrol und Benzamid (ROSENMUND, NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* 60, 395). — Gelbliche Krystalle. F: 169°.

Phenyl-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-keton-benzoylimid $C_{29}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_{14}H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-ketimid (E II 8, 256) und Benzoylchlorid in Pyridin (KROLLPEIFFER, *A.* 462, 56). — Blaßgelbe Blättchen. F: 206—207°.

[FRÖLICH]

d) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Mono- und Polycarbonsäuren.

N-Acetyl-benzamid, N-Benzoyl-acetamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 213; E I 104). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1065,1 kcal/Mol (PARTS, *Ph. Ch.* 181, 407). — Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte in den Systemen mit Acetonitril und Benzoesäure: KREMAN, Mitarb., *M.* 43, 348; mit Acetamid, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid: KR., Mitarb., *M.* 43, 348; mit Essigsäure, Acetanhydrid und Benzamid: KR., RÖSLER, PENKNER, *M.* 43, 148; mit Acetamid, Acetonitril, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid: KR., Mitarb., *M.* 43, 346; mit Essigsäure, Acetanhydrid, Benzamid und Benzonitril: KR., R., P., *M.* 43, 154.

Dibenzamid $C_{14}H_{11}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO)_2NH$ (H 213; E I 104). *B.* Bei der Einw. von Stickoxyd auf Stilbendiolkalium in Äther, neben anderen Produkten (SCHEUING, HENSLE, *A.* 440, 86). Neben wenig Benzamid beim Kochen von Benzoesäureäthylester mit Magnesiumamidjodid $Mg(NH_2) \cdot I$ und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (ODDO, CALDERARO, *G.* 53, 72). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1634,8 kcal/Mol (PARTS, *Ph. Ch.* 181, 407). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Natrium in Benzol Benzamid und geringe Mengen anderer Produkte, beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid auf 160—180° Benzanilid, Benzoesäure und geringere Mengen Benzamid und N-Phenyl-benzamidin (Syst. Nr. 1611) (BRUNNER, SEGER,

DITTRICH, *M.* 45, 78). Gibt beim Erhitzen mit Diphenylamin-hydrochlorid auf 160—170° N.N-Diphenyl-benzamidin (Syst. Nr. 1611) (B., S., D., *M.* 45, 85).

Tribenzamid $C_{21}H_{15}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO)_3N$ (H 214; E I 104). *B.* Aus Natriumdibenzamid und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (PARTS, *B.* 60, 2522). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2425,5 kcal/Mol (P., *Ph. Ch.* 131, 407).

e) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Kohlensäure.

Benzoylcarbamidsäure-äthylester, N-Benzoyl-urethan $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 215; E I 104). *B.* Zur Bildung aus Urethan und Benzoylchlorid in Pyridin (H 215) vgl. PONZIO, *G.* 59, 554. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Urethan-N-magnesiumbromid (E II 8, 21) in Äther (BINAGHI, *G.* 57, 686). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112° (P.). Löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in siedendem Wasser (B.). — Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol oder mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Natronlauge bei 40—50° Benzhydroxamsäure (P.). Gibt bei gelindem Erwärmen mit Phenylhydrazin β -[α -Carbäthoxy-imino-benzyl]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 2013) (P.).

Benzoylharnstoff $C_8H_9O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 215; E I 105). Wird durch Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht zersetzt (BILTZ, ROBL, *B.* 53, 1962). Liefert beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 100° 3-Benzoyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinazolin (HELLER, *J. pr.* [2] 111, 19).

N-Acetyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 216). *B.* Neben 3-Benzamino-piperidon-(2) beim Erwärmen von Dibenzoyl-I-(+)-arginin (S. 191) mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser (FELIX, DIRR, *H.* 176, 37). — Tafeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei 196° (unkorr.). Löslich in Essigester, ziemlich schwer löslich in Äther.

N-Diäthylbromacetyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5)_2$ [vielleicht auch als N-Diäthylbromacetyl-O-benzoyl-isoharnstoff $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5)_2$ zu formulieren]. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylbromacetyl-harnstoff mit Benzoesäureanhydrid und Schwefelsäure auf 90° (BAYER & Co., D.R.P. 327129; C. 1921 II, 72; *Frdl.* 13, 809). — Krystalle (aus Ligroin). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Wasser. — Ist fast geschmacklos.

ω -Benzoyl-allophansäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 216). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 150° N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (Syst. Nr. 1628) (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* 42, 2308).

O-Äthyl-N-benzoyl-isoharnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 217). Physiologische Wirkung: BASTERFIELD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 20, 453; C. 1923 I, 1048; vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 374.

O-Propyl-N-benzoyl-isoharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Propyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* 49, 3178, 3180). — Hydrochlorid $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 97° (unter Abspaltung von Propylchlorid).

Benzoylcyanamid $C_8H_9ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ (H 217; E I 105). *B.* Beim Kochen von Benzoylsenfö (S. 173) mit Natriumazid in absol. Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] 124, 291). Bei der Einw. von Bleioxyd auf Benzoylthioharnstoff bei Gegenwart von Natriumazid in Kohlendioxyd-Atmosphäre (ST., H.-ST., *J. pr.* [2] 124, 293). — F: 132° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol im Rohr auf 100° 5-Benzamino-tetrazol (Syst. Nr. 4110).

N-Methyl-N'-benzoyl-guanidin $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylguanidin und Äthylbenzoat in alkoh. Lösung (TRAUBE, GORNIAT, *Z. ang. Ch.* 42, 381). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Methylguanidinhydrochlorid mit Benzoylchlorid im Rohr auf 150° (GREENWALD, *Am. Soc.* 47, 1446). Bei der Oxydation von N³(?)-Benzoyl-kreatinin (Syst. Nr. 3587) mit Natriumpermanganat in alkal. Lösung (Gr.). — Rhomben oder Prismen (aus Wasser). F: 156° (T., Go.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (T., Go.). — Hydrochlorid $C_9H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 220—221° (T., Go.), 222° (Gr.). — Pikrat $C_9H_{11}ON_3 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 180° (Gr.).

N.N'-Dibenzoyl-guanidin (?) $C_{15}H_{13}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C : NH (?)^1$. Physiologische Wirkung: BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* 81, 330, 342, 346.

¹⁾ Über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung finden sich in der Literatur keine näheren Angaben. Ein Produkt, dem von KORNDÖRFER (*Ar.* 241 [1903], 478) diese Konstitution zugeschrieben wurde, war N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (PECK, Mitarb., *Am. Soc.* 70 [1948], 2322 Anm.).

N-[γ,γ -Dimethyl-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Dibenzoylgalegin $C_{20}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C:N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot \dot{C}(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Galegin (E II 4, 672) und Benzoylchlorid in Natronlauge (TANRET, *C. r.* 158 [1914], 1428; *Bl.* [4] 15 [1914], 621). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°. Löslich in 110 Teilen kaltem 90%igem Alkohol; leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch.

N-[β -Benzoyloxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Tribenzoylderivat des β -Guanidino-äthylalkohols $C_{24}H_{21}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Umsetzung von S-Äthyl-isothioharnstoff mit Benzoesäure-[β -amino-äthyl-ester] in alkoh. Kalilauge und Benzoylierung des Reaktionsprodukts in Sodalösung (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] 124, 166). Durch Benzoylierung von β -Guanidino-äthylalkohol in Natronlauge (FR., HONOLD, *B.* 55, 911; FR., FA., FI., *J. pr.* 124, 164, 167) oder von [β -Guanidino-äthyl]-benzoat in Sodalösung (FR., FA., FI.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (FR., H.; FR., FA., FI.). Unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Aceton (FR., H.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol und wenig Salzsäure N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (FR., H.).

1-Äthyl-4-benzoyl-semicarbazid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-semicarbazid und Benzoylchlorid in alk. Lösung (TATPALE, SMIRNOW, *B.* 56, 1797). — Krystalle (aus Benzol). F: 205—206°.

1-Isopropyl-4-benzoyl-semicarbazid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* 44, 1560). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol.

Benzoylthioharnstoff $C_6H_5ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 219; E I 106). Liefert beim Behandeln mit Bleioxyd bei Gegenwart von Natriumazid in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre Benzoylcyanamid (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] 124, 293). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid auf 130—150° N.N'-Diacetyl-thioharnstoff und Benzoesäure (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 117, 726).

N-Acetyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{10}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Acetyl-thioharnstoff mit Benzoylchlorid und Eisessig auf 130—150° (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 117, 726). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 105°.

N.N'-Dimethyl-N-formyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-4-phenyl-imidazol-(2) mit konz. Salpetersäure in Eisessig (BILTZ, BÜLOW, *A.* 457, 129). — Blättchen (aus Benzol). F: 115° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

N-Methyl-N-[β -oxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Dibenzoylkreatinol $C_{18}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von β -Methylamino-äthylalkohol auf S-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff (S. 174) (SCHERING-KAHLBAUM A. G., D. R. P. 462996; *Frdl.* 16, 3084). — Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-[β -benzoyloxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Tribenzoylkreatinol $C_{25}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N-[β -oxy-äthyl]-guanidin und Benzoylchlorid in alk. Lösung unter Eiskühlung (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* 174, 152). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 98—99,5°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser.

N-Methyl-N'-[β -benzoyloxy-äthyl]-N.N'.N''-tribenzoyl-guanidin $C_{32}H_{27}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C:N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β -[ω -Methyl-guanidino]-äthylalkohol (E II 4, 730) und Benzoylchlorid in Natronlauge (FROMM, *A.* 442, 141; vgl. FR., FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] 124, 165). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149°. Unlöslich in Äther.

N-[γ -Chlor- β -benzoyloxy-propyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin (?), Tribenzoylderivat des β -Chlor- β -guanidino-isopropylalkohols $C_{26}H_{22}O_4N_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (?) bzw. desmotrope Form. *B.* Aus β' -Chlor- β -guanidino-isopropylalkohol (E II 4, 738) und Benzoylchlorid in Natronlauge (FROMM, KAPPELLER-ADLER, *A.* 467, 242, 252; vgl. FR., *A.* 442, 143). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 178°.

Benzoylisothiocyanat, Benzoylthiocarbimid, Benzoylsenföhl $C_6H_5ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CS$ (H 222; E I 107). Liefert beim Kochen mit Natriumazid in absol. Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre Benzoylcyanamid (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] 124, 291).

S-Methyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 223). *B.* Aus S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (SCHERING-KAHLBAUM A. G., D. R. P. 456098; *Frdl.* 16, 2511). — Krystalle. Leicht löslich in Äther, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol, kaum löslich in Wasser. —

Liefert bei der Einw. von Diäthylamin nicht näher beschriebenes N,N-Diäthyl-N'.N''-dibenzoyl-guanidin.

S-Äthyl-N,N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 456098; *Frdl.* 16, 2511). — Krystalle. F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther. — Bei der Umsetzung mit β -Methylamino-äthylalkohol entsteht N-Methyl-N-[β -oxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin (S. 173) (SCH.-K. A.G., D.R.P. 462996; *Frdl.* 16, 3084).

f) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Glykolsäure.

Benzaminoessigsäure, Benzoylglycin, Hippursäure $C_6H_5O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 225; E I 107).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Im Fruchtwasser des Rindes (REINWEIN, HEINLEIN, *Z. Biol.* 81, 284; C. 1924 II, 1698). Findet sich im menschlichen Harn besonders reichlich nach Genuß von Pflaumen oder Preiselbeeren (BLATHERWICK, LONG, *J. biol. Chem.* 57, 815). Hippursäuregehalt von Kaninchenharn bei Grünfütter und bei Milchdiät: SERIO, *Bio. Z.* 142, 442. Ausscheidung von Hippursäure im Harn nach Verabreichung von Benzoesäure bei Kaninchen: GRIFFITH, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* 23, 750; *Ber. Physiol.* 38, 233; C. 1927 I, 1702; bei Ratten: GR., *J. biol. Chem.* 85, 756; bei Fröschen und Schildkröten: KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* 6, 23; C. 1926 II, 787. Hippursäure-Ausscheidung im Harn nach gleichzeitiger Verfütterung von Benzoesäure bzw. Benzoat und Glykokoll oder Glykokoll enthaltenden Proteinen bei Kaninchen: GR., LEWIS, *J. biol. Chem.* 57, 4, 697; ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* 209, 611; C. 1926 I, 714; bei Schweinen: CSONKA, *J. biol. Chem.* 60, 546, 569; nach Injektion von Natriumbenzoat und Glykokoll bei Meerschweinchen unter normalen Bedingungen und bei Vitamin C-Mangel: PALLADIN, ZUWERKALOW, *Bio. Z.* 195, 9. Die Hippursäure-Ausscheidung im menschlichen Harn nach Verabreichung von Benzoat ist bei kohlenhydratfreier Nahrung (WIDMARK, JENSEN-CARLEN, *C. r. Soc. Biol.* 90, 1185; C. 1924 II, 493; W., *Bio. Z.* 179, 273) und bei Nierenerkrankungen (BIGNAMI, *Arch. Patol. Clin.* 3, 592; *Ber. Physiol.* 31, 99; C. 1925 II, 1484) herabgesetzt. Über Synthese von Hippursäure in der Hundeleber nach Benzoat-Fütterung vgl. DELPRAT, WHIPPLE, *J. biol. Chem.* 49, 230. Hippursäure entsteht aus Benzoesäure im Organismus des Kaninchens auch nach Unterbindung der Gallenzufuhr (LEWIS, *J. biol. Chem.* 46, 74). Findet sich im Harn nach Verabreichung von Benzoyl-d-glucuronsäure an Menschen und Hunde (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 539).

Hippursäure findet sich ferner: Im Kaninchenharn nach subcutaner Injektion von Propylbenzol, n-Amyl-benzol, Methyl-phenyl-carbinol, Isoamyl-phenyl-keton, n-Hexyl-phenyl-keton und nach intraperitonealer Injektion von n-Hexyl- β -phenäthyl-keton (THIERFELDER, KLENK, *H.* 141, 15). Im menschlichen Harn nach peroraler Verabreichung von Benzylalkohol oder dessen Estern (SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* 155, 168). Im Hundeharn nach Verfütterung von Acetophenon oder β -Oxy- β -phenyl-propionsäure (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 521). Im Harn von Fröschen nach subcutaner Injektion von β -Phenyl-propionsäure (KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* 6, 23; C. 1926 II, 787). Im Harn von Hunden und Katzen nach subcutaner Injektion von α -Benzyl-propionsäure oder α -Methyl-zimtsäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 155, 157). Im Harn von Hunden nach Verfütterung von δ -Phenyl-n-valeriansäure, 4-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1) oder 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 518). Im Kaninchenharn nach subcutaner Injektion von Diphenylenoxyd (CHRISTOMANOS, *H.* 181, 182). Kann im Organismus von Kaninchen und Hunden aus dl-Phenylalanin auch ohne Beteiligung der Darmfauna gebildet werden (SEKINE, *H.* 164, 227). Entsteht ferner aus Phenylalanin bei der Durchblutung der isolierten Hundeniere (SE., *H.* 164, 229).

Hippursäure bildet sich bei zweitägigem Behandeln von 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin mit 1 n-Natronlauge bei 37° (SASAKI, HASHIMOTO, *B.* 54, 2691) oder mit 0,5 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *H.* 165, 291). Bei der Umsetzung von 1-Benzoyl-theobromin mit Glycin in 0,5 n-Natronlauge bei 20° (BERGMANN, ZERVAS, *H.* 175, 153).

Zur Darstellung von Hippursäure aus Glykokoll und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (H 226) vgl. POSNER, SICHERT-MODROW, *B.* 63 [1930], 3083; INGERSOLL, BABCOCK, *Org. Synth.* 12 [1932], 40; Coll. Vol. II [1943], 328.

Physikalische Eigenschaften.

F: 190—191° (POSNER, SICHERT-MODROW, *B.* 63 [1930], 3084). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wädr. Lösung: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 643; C. 1928 II, 622. Hippursäure ist piezoelektrisch (ELINGS, TERPSTRA, *Z. Kr.* 67, 282; HETTING, SCHLEEDÉ, *Z. Phys.* 50, 253; C. 1929 I, 1893). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,02095 Mol/l (LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 244; vgl. a. ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Glycerin erhöht (ESCOLME, LEWIS, *Trans. Faraday Soc.* 28, 660; C. 1928 I, 1490). Über

Löslichkeit in Wasser, Äther und Chloroform vgl. auch PETERS, *H.* 159, 313. Löslichkeit bei 25° in wäbr. Lösungen von Natriumacetat, Natriumformiat und Natriumchloracetat: LA., *Ph. Ch.* 127, 244; von neutralem Natriumfumarat und Natrium-d-tartrat: LA., *Z. anorg. Ch.* 155, 253. Löslichkeit in Alkohol und Chinolin und in einem äquimolekularen Gemisch beider: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* 43, 1755. Verteilung von Hippursäure zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 622; zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* 25, 732. Oberflächenspannung wäbr. Lösungen: EDWARDS, *Soc.* 127, 746; ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Adsorption aus wäbr. Lösungen an Eisen(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* 31, 526; an Chrom(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* 31, 929; an Kieselsäure-Gel: MEHROTRA, DHAR, *Z. anorg. Ch.* 155, 300. Flockung von kolloidaler Eisen(III)-hydroxyd-Lösung durch Hippurat-Ionen: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Dielektrizitäts-Konstante wäbr. Lösungen: BLÜH, *Ph. Ch.* 106, 350. Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: REMESOW, *Bio. Z.* 207, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,2 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 155, 252). Über Zerstäubungselektrizität wäbr. Lösungen vgl. ZEEHUISEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 1115; C. 1921 I, 929.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Hippursäure wird in wäbr. Lösung durch Luftsauerstoff im Sonnenlicht (PALIT, DHAR, *J. phys. Chem.* 32, 1265) und bei Gegenwart von Eisen(II)-hydroxyd, Natriumsulfid, Kaliumstearat, Kaliumoleat und Gemischen von Kaliumstearat oder -oleat mit Harnstoff oder Glucose (P., DH., *J. phys. Chem.* 32, 1669, 1670) oxydiert. Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung: BOTSTIBER, *Bio. Z.* 174, 71. Hippursäure gibt bei der Einw. von Natriumcarbonat und -dicarbonat enthaltender Hypochlorit-Lösung Benzoesäure und Formaldehyd (ENGFELDT, *H.* 121, 38). Geschwindigkeit der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung in Gegenwart verschiedener Mengen Natronlauge bei 0°: GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *B.* 58, 1352. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure in wäbr. Lösung und bei Gegenwart von Propylalkohol: ESCOLME, LEWIS, *Trans. Faraday Soc.* 23, 658; C. 1928 I, 1490.

Hippursäure wird durch das Ferment Hippuricase (Histozyim) in Benzoesäure und Glykokoll gespalten. Ausführliche Angaben darüber s. bei C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. II [Leipzig 1926], S. 780; Supplement [den Haag 1936], S. 594; B. TROLLE in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 1982; vgl. ferner die Angaben über Vorkommen von Hippuricase im Eigelb von Hühnereiern (KOGA, *Bio. Z.* 141, 437), im Mazerationssaft von Schweinenieren (UTZINO, *J. Biochem. Tokyo* 9, 465; C. 1929 II, 581) und in einem Trockenpräparat aus menschlicher Placenta (MAEDA, *Bio. Z.* 143, 361). Beschleunigende Wirkung von Hippursäure auf die Spaltung von Harnstoff durch Urease: ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* 45, 2680; R., *Am. Soc.* 46, 1643. Giftwirkung auf Pflanzenkeimlinge: BOKORNY, *Bio. Z.* 132, 200, 203, 205, 207. Weitere Angaben über das physiologische Verhalten von Hippursäure s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 374.

Analytisches; Salze der Hippursäure.

Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform der Säure sowie des Blei- und Silbersalzes: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 372. — Kritik verschiedener Bestimmungsmethoden: KINGSBURY, SWANSON, *J. biol. Chem.* 48, 13. Hippursäure läßt sich mit Alkali ohne Zusatz von Formaldehyd titrieren (JODIDI, *Am. Soc.* 48, 752). Bestimmung im Harn durch Extraktion mit Essigester, Entfernung des mitextrahierten Harnstoffs und Ermittlung des Stickstoffgehalts nach KJELDAHL: SNAPPER, LAQUEUR, *Arch. néerl. Physiol.* 6, 53; C. 1922 IV, 16; *Bio. Z.* 145, 34; durch Hydrolyse mit Natronlauge und Magnesiumoxyd, Extraktion der entstandenen Benzoesäure mit Chloroform und Titration mit Natriumäthylat-Lösung: K., Sw., *J. biol. Chem.* 48, 16; K., *Arch. internal Med.* 32, 176; *Ber. Physiol.* 22, 430; C. 1924 I, 2726. Bestimmung durch Hydrolyse mit Natronlauge, Ausschütteln der Benzoesäure mit einer begrenzten Menge Petroleum (Kerosin) oder Toluol, Zugabe von Alkohol und Titration mit wäbr. Alkalilauge (wobei die Verteilung der Benzoesäure zwischen Wasser und dem angewandten Lösungsmittel berücksichtigt werden muß): WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 624. Bestimmung durch Extraktion mit Äther, Hydrolyse mit konz. Salzsäure und Bestimmung des Glycins durch Formoltitration nach VAN SLYKE: QUICK, *J. biol. Chem.* 67, 480; BEZNAK, *Bio. Z.* 205, 410. Bestimmung im Harn neben Phenacetursäure: WAYNE, *Biochem. J.* 22, 185; neben Benzoylglucuronsäure: GRIFFITH, *J. biol. Chem.* 69, 198.

Saures Ammoniumsalz $\text{NH}_4\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ (H 229). Ist ein Gemisch aus neutralem Ammoniumsalz und Hippursäure (CORFIELD, MELHUISH, *Pharm. J.* 111, 97; C. 1923 III, 1011). — Hydroxylaminsalz $\text{NH}_2\cdot\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 68° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — Lithiumsalz $\text{LiC}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (C., M.). — Natriumsalz $\text{NaC}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ (vgl. H 229; E I 109). Krystalle (aus Alkohol). Gibt beim Trocknen über Schwefelsäure 0,5 Mol Wasser ab (C., M.). Lösungsvermögen wäbr.

Lösungen für Isoamylalkohol bei 18°: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* 60, 1810. — Kaliumsalz $KC_6H_5O_3N + H_2O$ (H 229; vgl. E I 109). Zerfließlich (C., M.).

Hippursäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 230). F: 67° (BOLIN, *Z. anorg. Ch.* 177, 248). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig Hexahydrohippursäure-äthylester (LANGENBECK, HUTSCHENREUTER, *H.* 182, 310). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure, Essigsäure oder Acetatpuffer bei 25°: B. Das Stabilitätsmaximum liegt bei 25° bei p_H 4,4 (B.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad 5-Äthoxy-2-phenyl-oxazol (Syst. Nr. 4223) (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 772; K., Mitarb., *Helv.* 8, 211); analog bildet sich beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid 5-Äthoxy-2-phenyl-thiazol (Syst. Nr. 4223) (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 528, S. 18; *C.* 1926 I, 3402), während beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Benzol Thiohippursäure-äthylester (S. 291) entsteht (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* 48, 2903). Hippursäureäthylester gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Anisol Benzaminomethyl-diäthyl-carbinol und reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (THOMAS, BETTZICHE, *H.* 140, 289).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (H 230). Die von RÜGHEIMER (*B.* 21 [1888], 3325; vgl. a. CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] 70, 240) geäußerte Auffassung als 2,4-Bis-benzamino-cyclobutandion-(1,3) $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1874) wird von KARRER (Priv.-Mitt.) bestätigt.

Hippursäure-phenylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$.

Anhydro-hippursäurephenylester $C_{15}H_{11}O_2N$ (H 234). Die im Hauptwerk wieder gegebene Formulierung dieser Verbindung als 5-Phenoxy-2-phenyl-oxazol

$C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5$ wird bestätigt (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 767).

Hippursäure-benzylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 234). B. Man erwärmt Hippurylchlorid mit Benzylalkohol 10 Minuten auf dem Wasserbad und anschließend kurze Zeit auf 130° (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 361). — F: 91—92°. — Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure Hippursäure und Benzylchlorid.

Hippursäure-[4-brom-phenacyl]ester $C_{17}H_{14}O_4NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 4,ω-Dibrom-acetophenon und Natriumhippurat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 151°. Löslichkeit in 52%igem Alkohol: J., R.

Hippursäure-chlorid, Hippurylchlorid $C_6H_5O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 235; E I 109). Die Isolierung bei der Darstellung aus Hippursäure und PCl_5 in Acetylchlorid (H 235) erfolgt zweckmäßig durch Extraktion mit Chloroform (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 879). — Das bei der Einw. verschiedener Reagenzien entstehende Kondensationsprodukt (vgl. E I 109) ist nicht 1,4-Dibenzoyl-2,5-dioxo-piperazin, sondern 2,4-Bis-benzamino-cyclobutandion-(1,3) (Syst. Nr. 1874) (KARRER, Priv.-Mitt.); es entsteht auch bei der Einw. von Kupferpulver und trockenem Pyridin auf Hippurylchlorid anfangs bei 70°, dann bei Zimmertemperatur (K., Mitarb., *Helv.* 11, 238; K., Priv.-Mitt.). Hippurylchlorid liefert mit Diazomethan in absol. Äther 5-Oxy-2-phenyl-1,3-oxazin $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot CH_2 \\ \diagdown O \cdot CH \end{smallmatrix} C \cdot OH$ (Syst. Nr. 4279) (K., WIDMER, *Helv.* 8, 204).

Hippursäureamid, Hippuramid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 236; E I 109). Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 und absol. Äther 2-Phenyl-imidazol-(5) (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 780).

Hippursäure-äthylamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Beim Aufbewahren von Hippursäureäthylester mit 33%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 779). — Krystalle (aus Wasser). F: 147—148° (K., G.). — Gibt mit PCl_5 in siedendem Chloroform 5(?)-Chlor-1-äthyl-2-phenyl-imidazol (K., G.). Liefert mit Phosphorpentoxyd in Chloroform auf dem Wasserbad die Verbindung

$N \text{---} CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{||}{N}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{||}{N}}{C} : N \cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 4298) (G., *Helv.* 8, 869).

Hippursäure-diäthylamid $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Beim Aufbewahren von Hippursäureäthylester mit Diäthylamin (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 217). — Blättrige Krystalle (aus wädr. Methanol). F: 80—81°.

Hippurylguanidin $C_{10}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. B. Aus Hippursäure-äthylester und Guanidin (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* 180, 87). — Nadeln (aus

Wasser unterhalb 60°. F: 183° (Zers.). — Zersetzt sich in wäBr. Lösung oberhalb 60°. — Pikrat. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 320°. Schwer löslich.

Benzoyl-glycyl-glycin, Benzoyl-diglycin, Hippurylglycin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 237). *B.* Aus Glycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge unter Kühlung (IMAI, *H.* 136, 206). — Hippurylglycin wird durch Trypsin (HUGOUNENQ, LOISELEUR, *C. r.* 181, 150) und Mazerationssaft von Schweinenieren (UTZINO, *J. Biochem. Tokyo* 9, 465; *C.* 1929 II, 581) gespalten. Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase bei 30° und p_H 8,4: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* 61, 644. Spaltung durch verschiedene Pankreaspräparate: U., *J. Biochem. Tokyo* 9, 483; *C.* 1929 II, 581. Hefepolypeptidase (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* 175, 37), Erepsin (aus Schweinedarm) (IMAI; v. EULER, JOSEPHSON, *H.* 157, 136), Rindermuskel- und Schweineleberpreßsaft sowie Kaninchenmuskel- und Kaninchenlebermazerationssaft (U., *J. Biochem. Tokyo* 9, 465) wirken auf Hippurylglycin nicht ein.

Hippurylglycin-methylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Hippurylglycin mit 2%iger methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* 178, 287). — Halbfester Sirup (aus Wasser). F: 78—82°. — Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum.

Hippurylglycin-äthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 237; E I 110). Gibt mit PCl_5 in Chloroform 5-Chlor-2-phenyl-imidazol-essigsäure-(1)-äthylester (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 880). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht ein Alkohol, der beim Kochen in schwefelsaurer Lösung Diphenylacetaldehyd liefert (BETTZICHE, *H.* 161, 189).

Benzoyl-diglycyl-glycin, Hippuryl-glycyl-glycin $C_{13}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 237). *B.* Aus Diglycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge unter Kühlung (IMAI, *H.* 136, 208). — F: 216—217° (unkorr.) (I.), 218° bis 219° (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 791). — Liefert beim Erhitzen mit 1%igem alkoholischem Ammoniak auf 175—185° im Rohr Benzoyl-diglycyl-glycin-äthylester (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 791). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-[Benzoyl-diglycyl]-2-thio-hydantoin (SCHLACK, KUMPF, *H.* 154, 134, 153). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase bei 30° und p_H 8,4: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* 61, 644; durch Erepsin bei 37° und p_H 7,4 bzw. 8,0: I.; vgl. dagegen W.-L., KL. Wird durch Hefepolypeptidase nicht gespalten (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* 175, 37).

Benzoyl-diglycyl-glycin-äthylester $C_{15}H_{19}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 238). *B.* Beim Erhitzen von Benzoyl-diglycyl-glycin mit ca. 1%igem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 175—185° (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 791). — Krystalle (aus Wasser). F: 175—176°.

Benzoyl-triglycyl-glycin, Hippuryl-diglycyl-glycin $C_{15}H_{19}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 238). *B.* Aus Triglycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge (IMAI, *H.* 136, 210) oder in Natriumcarbonat-Lösung unter Kühlung (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* 173, 257). — F: 237—238° (unkorr.) (I.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n- und 0,5n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., S., *H.* 173, 253. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei p_H 7,55 und 37°: I.; vgl. dagegen WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* 61, 644.

Benzoyl-tetraglycyl-glycin, Hippuryl-triglycyl-glycin $C_{17}H_{21}O_7N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 238). *B.* Aus Tetraglycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge (IMAI, *H.* 136, 212). — Zersetzt sich bei 260—263° (unkorr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n- und 0,5n-Natronlauge bei 16° und 37°: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* 173, 254. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei p_H 7,6 und 37°: I.; vgl. dagegen WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* 61, 644. Wird durch Trypsin-Kinase bei p_H 8,4 und 30° nicht angegriffen (W.-L., KL.).

Benzoyl-pentaglycyl-glycin, Hippuryl-tetraglycyl-glycin $C_{19}H_{25}O_8N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 238). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n- und 0,5n-Natronlauge bei 16° und 37°: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* 173, 255.

Benzoyl-diglycyl-[α -amino-isobuttersäure] $C_{15}H_{19}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Glycyl-[α -amino-isobuttersäure] mit Hippursäureazid in verd. Natronlauge und vorsichtigen Ansäuern des Reaktionsgemisches mit 25%iger Salzsäure unter starker Kühlung (SCHLACK, KUMPF, *H.* 154, 168). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther. Die wäBr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer.

Benzoyl-glycyl-di-alanin-äthylester, Hippuryl-di-alanin-äthylester $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 240). Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, Zersetzung des Reaktionsgemisches mit eiskalter verdünnter

Salzsäure und Hydrolyse des Reaktionsprodukts durch Kochen mit 15%iger Schwefelsäure und wenig Alkohol erhält man α,α -Diphenyl-aceton (BETZIECH, *H.* 161, 180, 184).

Benzoyl-glycyl-dl-valin, Hippuryl-dl-valin $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-dl-valin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* 10, 221; *C.* 1929 I, 2320). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 135—136° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., R., SCH., *Fermentf.* 10, 227.

Benzoyl-glycyl-dl-leucin-äthylester, Hippuryl-dl-leucin-äthylester $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Leucinäthylester und Hippurylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 882). — Zähflüssige honiggelbe Masse, die nach langem Aufbewahren erstarrt. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol. — Nicht unzersetzt destillierbar.

Benzoyl-glycyl-dl-leucin-äthylamid, Hippuryl-dl-leucin-äthylamid $C_{17}H_{25}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei zweitägigem Aufbewahren von Benzoyl-glycyl-dl-leucin-äthylester mit wasserfreiem Äthylamin im Rohr (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 883). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 209°. Löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Eisessig und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Wird bei 10-stdg. Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 170—180° nicht verändert (G., *Helv.* 8).

Benzoyl-glycyl-dl-leucyl-glycin, Hippuryl-dl-leucyl-glycin $C_{17}H_{23}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucyl-glycin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 174, 208). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, löslich in Aceton und Wasser, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* 174, 198.

Inakt. Benzoyl-glycyl-leucyl-leucin, inakt. Hippuryl-leucyl-leucin $C_{21}H_{31}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Glycyl-leucyl-leucin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 174, 208). — Amorph. *F.*: 117—118°. Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* 174, 199.

Tribenzoylderivat der Dicyandiamid-essigsäure $C_{25}H_{19}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dicyandiamid-essigsäure (E II 4, 793) und Benzoylchlorid in Pyridin (FROMM, *A.* 442, 146). — Bräunliche Krystalle. Zersetzt sich bei 196—202° unter Rotfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther. — Verändert sich beim Lösen in konz. Schwefelsäure.

N - Benzoyl - iminodiessigsäure, Benzamid - N.N - diessigsäure, Benziminodiessigsäure $C_{11}H_{11}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Dimethylesters mit Barytwasser bei Zimmertemperatur (DUBSKY, *B.* 54, 2670). *Neben überwiegenden Mengen Benziminodiacetamid beim Kochen von Benziminodiacetonitril mit Barytwasser (D.). — Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser). *F.*: 88—90°. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther und Benzol. — Kupfersalz $CuC_{11}H_9O_6N + H_2O$. Hellblaues Pulver. Kaum löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — Bariumsals $BaC_{11}H_9O_6N + 1,5H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

Dimethylester $C_{13}H_{15}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von Iminodiessigsäure-dimethylester-hydrochlorid mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat-Lösung (DUBSKY, *B.* 54, 2669). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 73—76°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Wasser.

Monoamid $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 111). *B.* Aus Benziminodiacetonitril beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Barytwasser (DUBSKY, *B.* 54, 2672). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 190—191°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Diamid, Benziminodiacetamid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ (E I 111). *B.* Beim Leiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von Benziminodiessigsäure-dimethylester unter Kühlung (DUBSKY, *B.* 54, 2671).

Dinitril, Benziminodiacetonitril $C_{11}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CN)_2$ (E I 111). Bei der Darstellung aus Iminodiessigsäure-dinitril und Benzoylchlorid in Benzol (E I 111) läßt sich die Ausbeute durch Erhitzen auf 110—120° unter Rückfluß erhöhen (DUBSKY, *B.* 54, 2668). — Blättchen aus Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad Benziminodiessigsäure-monoamid, beim Kochen mit Barytwasser Benziminodiessigsäure-monoamid und geringe Mengen Benziminodiessigsäure.

g) Kupplungsprodukte aus Benzamid und weiteren acyclischen Oxy-carbonsäuren.

α -Benzamino-propionsäure, Benzoylalanin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende α -Benzamino-propionsäure, Benzoyl-l(+)-alanin** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 248; E I 111 als Benzoyl-d-alanin bezeichnet). Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° Benzoyl-dl-alanylchlorid (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* 11, 368). — Wird durch Hippuricase in l(+)-Alanin und Benzoesäure gespalten; vgl. dazu die S. 175 bei Hippursäure zitierte Literatur.

Methylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem nicht näher beschriebenen Methylester des l(+)-Alanins und Benzoylchlorid in Pyridin (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1555). Beim Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Benzoyl-l(+)-alanin in Methanol (F., RH., *B.* 57, 1554). — Krystalle (aus Wasser oder Ligroin). F: 58°. $[\alpha]_D^{20}$: +6,6°, +3,4° und +1,7° (Tetrachloräthan; p = 5,4, 15,7 und 34); $[\alpha]_D^{20}$: —4,6° und —1,3° (Pyridin; p = 19,6 und 48,5). Rotationsdispersion von Lösungen in Tetrachloräthan und Pyridin: F., RH.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1555). — F: 97—98°. $[\alpha]_D^{20}$: +44,7°, +25,7° und +17,6° (Tetrachloräthan; p = 4,4, 17,3 und 32,6) bzw. +5,2° (Pyridin; p = 27 oder 42). Rotationsdispersion von Lösungen in Tetrachloräthan und Pyridin: F., RH.

Amid $C_{10}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Einw. von konz. Ammoniak auf Benzoyl-[l(+)-alanin]-äthylester (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1555). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228—229°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Eisessig und Ameisensäure. $[\alpha]_D^{20}$: +38,0°, +42,2° und +44,4° (Ameisensäure; p = 1,5, 4,9 und 9,3). Rotationsdispersion von Lösungen in Ameisensäure: F., RH.

Rechtsdrehender β -Chlor- α -benzamino-propionsäure-methylester, N-Benzoyl- β -chlor-[l(+)-alanin]-methylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus β -Chlor-[l(+)-alanin]-methylester-hydrochlorid (E II 4, 812) und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung unter Eiskühlung (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 317). — Nadeln (aus Ligroin). F: 114°. Leicht löslich in siedendem Ligroin und Alkohol, schwerer in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (absol. Alkohol; p = 1,1). — Liefert bei der Umsetzung mit Natriummalonester in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender 25%iger Salzsäure dl-Glutaminsäure.

b) **Links-drehende α -Benzamino-propionsäure, Benzoyl-d(–)-alanin** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 248; E I 112 als Benzoyl-l-alanin bezeichnet). B. Bei der Einw. von Takadiastase auf Benzoyl-dl-alanin, neben l(+)-Alanin (NEUBERG, LINHARDT, *Bio. Z.* 147, 375; HAPPERT, *Bio. Z.* 149, 511). — F: 164—165° (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 41; C. 1926 I, 1794). — Gibt beim Aufbewahren mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid bei 0° linksdrehendes 1-Benzoyl-5-methyl-2-thio-hydantoin (SJOLLEMA, SEEKLES, *R.* 46, 234).

c) **Inakt. α -Benzamino-propionsäure, Benzoyl-dl-alanin** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 248). Bei der Einw. von Takadiastase erhält man l(+)-Alanin, Benzoesäure und Benzoyl-d(–)-alanin (NEUBERG, LINHARDT, *Bio. Z.* 147, 374; HOPPERT, *Bio. Z.* 149, 512). Wird nach Verfütterung an Kaninchen im Harn zum Teil unverändert, zum Teil in Form von Hippursäure ausgeschieden (GRIFFITH, CAPPEL, *J. biol. Chem.* 66, 687). Wird durch Hippuricase aus Kaninchendarm gespalten (G., C.).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 248; E I 112). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentasulfid 5-Äthoxy-4-methyl-2-phenyl-thiazol (Syst. Nr. 4223) (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 528, S. 18; C. 1926 I, 3402). Bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid entsteht Diäthyl- $[\alpha$ -benzamino-äthyl]-carbinol (THOMAS, BETT-ZIECHE, *H.* 140, 289).

Chlorid, Benzoyl-dl-alanylchlorid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ (H 248; E I 112). B. Aus Benzoyl-l(+)-alanin und PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* 11, 368).

Isoamylamid, Benzoylalanyldecarboxyleucin $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus dl-Alanin-isoamylamid (E II 4, 820) nach SCHOTTEN-BAUMANN (v. BRAUN, MÜNCHEN, *B.* 60, 353). — Krystalle (aus Essigester). F: 112—113° (v. B., M.). — Wird durch Trypsin und Trypsin-Kinase bei 30° und pH 8,4 nicht gespalten (WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, SCHÄFFNER, *B.* 61, 2095, 2096).

Benzoyl-dl-alanyl-glycin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 249; E I 112). B. Aus dl-Alanylglycin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *B.* 58, 1352). — F: 161° (G., St.). —

Geschwindigkeit der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung bei 0°: G., Str. Ist beständig gegen 2%ige Natronlauge bei Zimmertemperatur (G., SCHÖN, *H.* 165, 290).

Höferschmelzendes inakt. Benzoyl-alanyl-alanin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 249). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-Benzoylalanyl-5-methyl-2-thio-hydantoin (SCHLACK, KUMPF, *H.* 154, 149).

β -Benzamino-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 250). F: 133° (KARRER, MIYAMICHI, *Helv.* 9, 337). — Zersetzt sich bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode unter Ammoniak-Entwicklung (FICHTER, SCHMID, *Helv.* 8, 712).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus β -Benzamino-propionsäure und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (KARRER, MIYAMICHI, *Helv.* 9, 337). — Öl. Kp₃: 184—186° (K., M.). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad 6-Äthoxy-2-phenyl-1.3-oxazin (K., M.). Gibt mit Phosphorpentasulfid beim Erhitzen in Benzol auf 100° β -Thiobenzamino-propionsäure-äthylester, beim Zusammenschmelzen bei 120—140° 6-Äthoxy-2-phenyl-1.3-thiazin (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 114; *C.* 1928 II, 1887).

Äthylamid $C_{12}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Äthylester und alkoh. Äthylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 115; *C.* 1928 II, 1887). — Prismen (aus Wasser). F: 138°. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Chloroform 6-Oxo-1-äthyl-2-phenyl-tetrahydropyrimidin. Bei der Einw. von Phosphor-pentachlorid in Chloroform entsteht 6-Chlor-1-äthyl-2-phenyl-dihydropyrimidin-hydrochlorid.

Benzamid-N-essigsäure-N-[β -propionsäure]-diäthylester, Benzoylimino-essigsäure- β -propionsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Imino-essigsäure- β -propionsäure-diäthylester (E II 4, 829) mit Benzoylchlorid in wenig Benzol (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* 5, 720). — Siedet unter 0,33 mm Druck bei 170—180°.

Benzamid-N,N-di-[β -propionsäure]-diäthylester, N-Benzoyl- β - β' -imino-dipropionsäure-diäthylester $C_{17}H_{23}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RUZICKA, FORNASIE, *Helv.* 3, 817). — Dickflüssiges Öl. Kp_{0,2}: 198° (R., F.). — Liefert beim Kochen mit Natrium in Xylol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure γ -Piperidon (isoliert als Dibenzylidenverbindung) (R., SEIDEL, *Helv.* 5, 720).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α -Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 251). Wird durch Hippuricase (Histozyim) aus Muskeln und Nieren gespalten (SMORODINZEW, *H.* 124, 132).

Inakt. [α -Benzamino-butylryl]-[α -amino-buttersäure] $C_6H_5 \cdot H_2O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus [dl- α -Amino-butylryl]-[dl- α -amino-buttersäure] und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 9, 434; *C.* 1928 II, 573). — Blättchen (aus Wasser). F: 189—190°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Methanol, ziemlich schwer in Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther, Petroläther und Toluol. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., B., *Fermentf.* 9, 437. — Wird durch Pankreasextrakt nicht gespalten.

β -Benzamino-butylonitril $C_{11}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus β -Amino-butylonitril und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32, 258; *C.* 1924 I, 1668). — Krystalle (aus Wasser). F: 118—119°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α -Chlor- β -benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CO_2H$. B. Aus α -Chlor- β -amino-buttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (COLEMAN, MULLINS, *Am. Soc.* 51, 938). — Krystalle (aus Wasser). F: 174—174,5° (unkorr.).

γ -Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Aus γ -Amino-buttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (PETERS, *H.* 159, 312). — Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 88—89° (P.), 79—80° (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2120). 1 Tl. löst sich in 79 Tln. kaltem Wasser, 90 Tln. kaltem Äther und 122 Tln. kaltem Chloroform; leicht löslich in Methanol, Alkohol und Essigester (P.); löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und heißem Benzol, schwer löslich in heißem Benzin (Z., Cs.). — Das Natriumsalz gibt mit Bleiacetat eine schwache, mit Quecksilberacetat, Kupfersulfat und Silbernitrat eine deutliche Fällung (P.). — Wird vom Hund nach subcutaner Injektion zum größten Teil unverändert ausgeschieden (P.). Verhalten bei der Durchspülung der isolierten Hundeleber: P.

α -Benzamino-isobuttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 251; E I 112). Wird durch Hippuricase (Histozyim) nicht gespalten (GRIFFITH, CAPPEL, *J. biol. Chem.* 66, 688).

Methylamid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) mit 33%iger alkoholischer Methylamin-Lösung auf dem Wasserbad (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 262). — Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 140—142°.

[α -Benzamino-isobutyryl]-glycinäthylester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon-(5) mit Glycinäthylester in verd. Alkohol (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* 10, 261). — Nadeln (aus Benzol + wenig Ligroin). F: 123—124°.

β -Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β -Amino-n-valeriansäure und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* 158, 37). — Krystalle (aus Wasser). F: 145—146°. 1 Tl. löst sich bei 25° in 484 Tln. Wasser.

Inakt. γ -Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 252; E I 113). 1 Tl. löst sich bei 25° in 221,8 Tln. Wasser (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* 158, 41).

δ -Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (H 252; E I 113). *B.* Bei der Oxydation von N-Benzoyl-l(+)-lysin mit Permanganat-Lösung bei 70° (GOLDSCHMIDT, KINSKY, *H.* 188, 260). — F: 91,6—92,5° (G., K.). — Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Natriumhypobromit-Lösung: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* 173, 142.

Chlorid $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot COCl$. *B.* Aus δ -Benzamino-n-valeriansäure und Thionylchlorid bei 20—35° (KANEWSKAJA, *Ж.* 59, 641; *C.* 1928 I, 1026). — Nicht rein erhalten. Dicks, gelbliches, an der Luft rauchendes Öl. Leicht löslich in Xylol, schwer in Äther. — Liefert bei längerem Kochen in Äther oder Xylol sowie bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol 1-Benzoyl-piperidon-(2) (Syst. Nr. 3179).

Amid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 113). *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in kaltem Xylol (KANEWSKAJA, *Ж.* 59, 645; *C.* 1928 I, 1026). — Gibt bei kurzem Erwärmen mit alkal. Hypobromit-Lösung auf dem Wasserbad N-Benzoyl-tetramethyldiamin (S. 187).

δ -[Äthyl-benzoyl-amino]-n-valeriansäure $C_{14}H_{18}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ -Äthylamino-valeriansäure und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (RUZICKA, *Helv.* 4, 476). — Krystalle (aus Essigester). F: 97—98°.

Äthylester $C_{16}H_{22}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von δ -Äthylamino-n-valeriansäureäthylester-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (RUZICKA, *Helv.* 4, 477). Aus δ -[Äthyl-benzoyl-amino]-n-valeriansäure und alkoh. Salzsäure (R.). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,5}$: ca. 165°.

Benzoyl-di-valyl-glycyl-glycin $C_{16}H_{21}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 155° (ÄBDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* 10, 267; *C.* 1929 I, 2321).

ϵ -Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ (H 253; E I 114). *B.* Durch katalytische Hydrierung von β -[γ -Benzamino-propyl]-acrylsäure (S. 183) in Alkohol (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 148; *C.* 1928 I, 1646). Durch Oxydation von N-Benzoyl-hexamethylenimin (Syst. Nr. 3040) mit Permanganat-Lösung bei 50° (A. MÜLLER, *B.* 61, 569). — Darstellung aus ϵ -Amino-n-capronsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge bei 10°: MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* 46, 2840; ECK, MA., *Org. Synth.* 19 [1939], 20; *Coll. Vol. II* [1943], 77. — F: 80° (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2121), 80—81° (korr.) (Mü.). Ziemlich leicht löslich in Essigester, schwer löslich in Benzol und heißem Wasser; leicht in verd. Natronlauge (Mü.).

Äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen des Nitrils mit alkoh. Salzsäure (RUZICKA, *Helv.* 4, 478). — Krystalle. F: 35°. $Kp_{0,1}$: 184—186°.

Amid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des Nitrils mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KANEWSKAJA, *Ж.* 59, 650; *C.* 1928 I, 1026). — Nadeln (aus Wasser). F: 140—141°. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit alkal. Hypobromit-Lösung auf dem Wasserbad N-Benzoyl-pentamethyldiamin (S. 188).

Nitril $C_{13}H_{16}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CN$ (H 253). *Darst.* Durch 15-stdg. Kochen von N-[ϵ -Chlor-n-ämyl]-benzamid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (RUZICKA, *Helv.* 4, 478). — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphortribromid und Brom bei Siedetemperatur und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender Bromwasserstoffsäure ϵ -Brom-n-capronsäure (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* 46, 284f.).

Links-drehende α -Brom- ϵ -benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{19}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von rechts-drehender α -Amino- ϵ -benzamino-

n-capronsäure in 20%iger Bromwasserstoffsäure mit Brom und Stickoxyd unter Eiskühlung (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 324, 327). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128,5—129°. $[\alpha]_D^{25}$: —29,2° (absol. Alkohol; $p=1,2$). — Wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt racemisiert.

Inakt. α -Brom- ϵ -benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{16}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 253). B. Durch Erhitzen von linksdrehender α -Brom- ϵ -benzamino-n-capronsäure über den Schmelzpunkt (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 327). — *Darst.* Aus ϵ -Benzamino-n-capronsäure durch Einw. von Brom und rotem Phosphor unter Ausschuß von Feuchtigkeit, zuerst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* 46, 2840; ECK, M., *Org. Synth.* 19 [1939], 18; Coll. Vol. II [1943], 74).

ϵ -[Methyl-benzoyl-amino]-n-capronsäure-äthylester $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch längeres Kochen von ϵ -Methylamino-n-capronsäure-äthylesterhydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (RUZICKA, *Helv.* 4, 481). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei ca. 170°.

α -Benzamino-isobutylelessigsäure, α -Benzamino-isocapronsäure, Benzoyl-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

a) In alkalischer Lösung rechtsdrehende α -Benzamino-isobutylelessigsäure, Benzoyl-l(-)-leucin, Benzoyl-l-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 253). Liefert mit PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° Benzoyl-dl-leucyl-chlorid (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* 11, 368). — Wird durch Hippuricase (Histozyim) aus Hundemuskel und aus Hunde-, Pferde- und Schweinenieren gespalten (SMORODINZEW, *H.* 124, 134).

[Benzoyl-l(-)-leucin]-äthylester $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Benzoyl-l(-)-leucin mit alkoh. Salzsäure (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 776). — Krystalle. Siedet im Hochvakuum zwischen 200° und 220° (K., G.). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbad linksdrehendes 3-Benzamino-2,5-dimethylhexanol-(2) (K., JÄGGI, TAKAHASHI, *Helv.* 8, 362).

[Benzoyl-l(-)-leucyl]-l(-)-leucin, in alkalischer Lösung linksdrehendes Benzoyldileucin $C_{19}H_{25}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von [l-Leucyl]-l-leucin (E II 4, 868) mit 3 Mol Benzoylchlorid, 1 Mol 1n-Natronlauge und 7 Mol Natriumdicarbonat (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentforsch.* 9, 526; C 1928 II, 580). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —49,1° (1n-Natronlauge; $c=3,7$).

[Benzoyl-l(-)-leucyl]-l(+)-glutaminsäure $C_{18}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von [l-Leucyl]-l(+)-glutaminsäure (E II 4, 910) mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* 178, 288). — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

Dimethylester $C_{20}H_{28}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei wiederholtem Behandeln von [Benzoyl-l(-)-leucyl]-l(+)-glutaminsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* 178, 288). In geringer Menge durch Hydrolyse von Casein mit 1n-Natronlauge bei 37°. Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid und 1n-Natronlauge und Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure (A., K., *H.* 178, 281, 289). — Flocken (aus Chloroform+Äther+Petroläther). Leicht löslich in Alkoholen und in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Färbt sich an der Luft gelbbraun. Gibt beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure Benzoylleucin und Glutaminsäure.

b) Inakt. α -Benzamino-isobutylelessigsäure, Benzoyl-dl-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 253). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-Benzoyl-5-isobutyl-2-thio-hydantoin (SCHLACK, KUMPF, *H.* 154, 148).

Benzoyl-dl-leucyl-chlorid $C_{13}H_{16}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot COCl$ (H 254). B. Aus Benzoyl-l(-)-leucin und PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* 11, 368).

Benzoyl-dl-leucyl-glycin $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus dl-Leucyl-glycylglycin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung, neben anderen Produkten (SCHLACK, KUMPF, *H.* 154, 141, 169). — Krystalle (aus Wasser oder Essigester). F: 163—164° (SCH., K.). — Wird durch 0,1n-Natronlauge bei 0° nicht verändert (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *H.* 165, 290), durch 1n-Natronlauge bei 38° in Benzoyl-dl-leucin übergeführt (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 174, 204). Geschwindigkeit der Spaltung durch Natronlauge bei 38—40°: A., SICKEL, *H.* 170, 142, 143; A., M., *H.* 174, 197, 200, 203. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-[Benzoyl-dl-leucyl]-2-thio-hydantoin (SCH., K., *H.* 154, 146). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase bei Gegenwart und Abwesenheit von Aminen und Aminosäuren bei 37°: A., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.*

Syst. Nr. 920]

10, 237, 247; C. 1929 I, 2320. Spaltung durch Pankreassaft und gereinigtes Trypsin: KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* 10, 277; C. 1929 II, 581.

Äthylester $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Benzoyl-dl-leucyl-glycin mit äthylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, H. 178, 287). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145—146°. Kp₂: ca. 220°.

Benzoyl-dl-leucyl-glycyl-l(+)-alanin $C_{18}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 38—40°: ABDERHALDEN, SICKEL, H. 170, 144.

Inakt. Benzoyl-leucyl-alanyl-glycin A $C_{18}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 254). Wird durch 0,1 n-Natronlauge bei 0° kaum angegriffen (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, H. 165, 290).

Inakt. Benzoyl-leucyl-[-β-amino-buttersäure] $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus inakt. Leucyl-[β-amino-buttersäure] und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung bei —5° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* 10, 201; C. 1929 I, 2318). — Prismen (aus Wasser). F: 182°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leichter in Chloroform, sehr leicht in Methanol und Alkohol. — Wird durch 1 n-Natronlauge, durch Erepsin und durch Trypsin-Kinase bei 37° nicht gespalten.

Inakt. Benzoyl-leucyl-leucin $C_{19}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO_2H$. B. Aus inakt. Leucylleucin bei der Einw. von Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, MÖLLER, H. 174, 207). — Amorph (aus verd. Alkohol). F: 185°. Sehr schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 100°: A., M., H. 174, 198, 204.

Inakt. α-Benzamino-önanthsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Aus α-Amino-önanthsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge + Natriumdicarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* 6, 350; C. 1923 I, 773). — Krystallinische Masse (aus alkal. Lösung durch Salzsäure gefällt). F: 124—126° (unkorr.). Sehr schwer löslich in siedendem Ligroin und siedendem Wasser, sehr leicht in anderen Lösungsmitteln.

ζ-Benzamino-önanthsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von [ε-Benzamino-n-amy]-n-alonsäure auf 145—150° (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, B. 62, 2123). — Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in warmem Benzol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

5-Benzamino-penten-(1)-carbonsäure-(1), β-[γ-Benzamino-propyl]-acrylsäure $C_{13}H_{16}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$. B. Aus γ-Benzamino-butyraldehyd und Malonsäure in Pyridin + wenig Piperidin (SUGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 148; C. 1928 I, 1646). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 108—109°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung in Alkohol ε-Benzamino-n-capronsäure.

Inakt. α-Benzamino-β-oxy-propionsäure, N-Benzoyl-dl-serin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ (H 255). B. Bei 12-stdg. Aufbewahren von O-Benzoyl-dl-serin (S. 155) mit 1 Mol 1 n-Natronlauge (BERGMANN, MIEKELEY, H. 140, 141) oder von O-Benzoyl-dl-serin-methylester mit 2,5 Mol 1 n-Natronlauge (B., Mitarb., H. 143, 119).

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von N-Benzoyl-dl-serin mit Diazomethan in Äther (BERGMANN, MIEKELEY, H. 140, 135). — Sirup. — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter 1 mm Druck. Geht beim Behandeln mit Thionylchlorid unter Kühlung in das Hydrochlorid des 2-Phenyl-Δ²-oxazolin-carbonsäure-(4)-methylesters über.

Amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Einw. von wäBr. Ammoniak auf salzsauren O-Benzoyl-dl-serin-methylester (BERGMANN, Mitarb., H. 143, 119). — F: 164°.

N,N'-Dibenzoyl-l(-)-cystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (H 256; E I 114). Darstellung aus l(-)-Cystin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung: GORTNER, HOFFMAN, *Am. Soc.* 43, 2200; WOLF, RIDEAL, *Biochem. J.* 16, 548. — F: 181° (unkorr.) (G., H., *J. biol. Chem.* 72, 438), 189° (W., R.; ZOCHER, ALBU, *Koll.-Z.* 46, 28; C. 1928 II, 2335). Das Dibenzoylderivat eines aus Nierensteinen isolierten Cystins schmolz bei 160° (G., H., *J. biol. Chem.* 72, 438). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,48 \cdot 10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt) (W., R.). Über Gelbildung und kolloidchemische Untersuchungen an Dibenzoylcystin-Gelen vgl. G., H., *Am. Soc.* 43, 2200; W., R.; Z., A. — Wird im Kaninchenorganismus nach Verfütterung schwieriger oxydiert als Cystin (LEWIS, UPDEGRAFF, MCGINTY, *J. biol. Chem.* 59, 60). — Natriumsalz. Bildet kein Gel (W., R.).

N,N'-Dibenzoyl-dl-cystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* 72, 438). — Tafeln. F: ca. 168° (unkorr.).

Rechtsdrehende γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure, d- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Entsteht bei der Spaltung von inakt. γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure mit Hilfe von Brucin, neben der linksdrehenden Form und Molekülverbindungen aus rechtsdrehender und linksdrehender Form (s. u.) (TOMITA, SENDJU, *H.* 169, 269; BERGMANN, LISSITZIN, *B.* 63 [1930], 312). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 78—80°, wasserfrei bei 116° (T., S.). $[\alpha]_D^{20} + 10,0^\circ$ (Wasser; c = 4, berechnet auf wasserhaltige Substanz) (T., S.), + 22° (in 0,5n-Natronlauge) (B., L.).

Links-drehende γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure, l- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. s. bei der rechtsdrehenden Form. — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 80—81°, wasserfrei bei 114° (TOMITA, SENDJU, *H.* 169, 267). $[\alpha]_D^{20} - 11,8^\circ$ (Wasser; c = 4, berechnet auf wasserhaltige Substanz) (T., S.), - 22° (in 0,5n-Natronlauge) (BERGMANN, LISSITZIN, *B.* 63 [1930], 311). Sehr leicht löslich in Wasser (B., L.).

Verbindung aus 2 Mol d- und 1 Mol l- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure, ddl- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure $2C_{11}H_{13}O_4N + C_{11}H_{13}O_4N$. B. s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Nadeln. F: 178° (unkorr.) (TOMITA, SENDJU, *H.* 169, 268). Schwer löslich in kaltem Wasser (T., S.). $[\alpha]_D^{20}$ in verd. Natronlauge: + 4,1° (c = 4) (T., S.), + 7° (BERGMANN, LISSITZIN, *B.* 63 [1930], 312). — Verbindung aus 1 Mol d- und 2 Mol l- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure, lld- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N + 2C_{11}H_{13}O_4N$. B. s. oben bei der rechtsdrehenden Form. Entsteht ferner aus gleichen Teilen l- und dl- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure in wäßr. Lösung (B., L.). Nadeln. F: 172° (unkorr.) (T., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$ in verd. Natronlauge: - 7,6° (c = 4) (T., S.), - 7,2° (B., L.).

Inakt. γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure, dl- γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. In ca. 90%iger Ausbeute aus dl- γ -Amino- β -oxy-buttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (TOMITA, SENDJU, *H.* 169, 265). Beim Behandeln von inakt. γ -Amino- β -benzoyloxy-buttersäure (S. 156) mit Alkalien (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* 181, 12; B., Mitarb., *H.* 148, 127). Aus γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure-äthylester (s. u.) durch Einw. von 5 Mol 1n-Natronlauge in der Kälte (BE., BR., W., *H.* 181, 9). Durch längere Einw. von rauchender Salzsäure auf γ -Benzamino- β -oxy-butyronitril und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkali (BE., BR., W., *H.* 181, 10). — Nadeln (aus Wasser). F: 176° (unkorr.) (T., S.), 176—177° (korr.) (BE., BR., W.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol, unlöslich in Ligroin und Petroläther (BE., BR., W.). — Bei der Spaltung mit Brucin erhält man rechtsdrehende und linksdrehende γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure und Molekülverbindungen aus den beiden aktiven Formen (s. o.) (T., S.; BE., LISSITZIN, *B.* 63 [1930], 312). Geht beim Behandeln mit Thionylchlorid in der Kälte in das Hydrochlorid des 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-essigsäure-(5)-chlorids über (BE., BR., W.). — Wird im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion nicht verändert (PETERS, *H.* 159, 316).

Äthylester $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von verd. Ammoniak auf γ -Amino- β -benzoyloxy-buttersäureäthylester-hydrochlorid (S. 156) (BERGMANN, Mitarb., *H.* 148, 125). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von γ -Benzamino- β -oxy-butyriminoäthyläther-hydrochlorid (BE., BRAND, WEINMANN, *H.* 181, 9). Beim Behandeln von γ -Benzamino- β -oxy-butyronitril mit alkoh. Salzsäure (BE., D.R.P. 409345; *C.* 1925 I, 1912; *Frdl.* 15, 1699). — Blättchen (aus Wasser). F: 99—100°; $Kp_{0,1}$: ca. 135° (BE., BR., W., *H.* 181, 9). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Benzol und heißem Essigester, schwerer in heißem Ligroin, sehr schwer in Petroläther (BE., BR., W., *H.* 181, 9). — Gibt bei 4-stdg. Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure oder 1n-Schwefelsäure γ -Amino- β -oxy-buttersäure (BE., BR., W., *H.* 181, 16). Liefert bei Einw. von Thionylchlorid das Hydrochlorid des 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-essigsäure-(5)-äthylesters (BE., BR., W., *H.* 181, 12).

γ -Benzamino- β -oxy-butyramid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Erhitzen von γ -Benzamino- β -oxy-butyriminoäthyläther-hydrochlorid (s. u.) unter 10 mm Druck auf 130° (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* 181, 14). — Kristalle (aus Aceton + Äther), Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther. — Liefert bei 2—3-stg. Einw. von Thionylchlorid 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-essigsäure-(5)-amid-hydrochlorid.

γ -Benzamino- β -oxy-butyriminoäthyläther $C_{13}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid. B. Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf γ -Benzamino- β -oxy-butyronitril bei 0° (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* 181, 9). Kristallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert bei trockenem Erhitzen auf 130° unter 10 mm Druck γ -Benzamino- β -oxy-butyramid. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad entsteht γ -Benzamino- β -oxy-buttersäure-äthylester.

γ -Benzamino- β -oxy-butyronitril, N-[β -Oxy- γ -cyan-propyl]-benzamid $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Durch 3-stdg. Kochen von N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-benzamid mit Kaliumcyanid in 66%igem Alkohol (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* 181, 8; BE., D.R.P. 409345; C. 1925 I, 1912; *Frdl.* 15, 1700). — Nadeln oder Tafeln (aus Aceton + Petroläther). F: 128—129° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr schwer in Petroläther und Äther.

Linksdrehende α -Benzamino- δ -oxy-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Entsteht analog der inakt. Form (E I 115) durch Behandlung von rechtsdrehender δ -Amino- α -benzamino-n-valeriansäure mit Bariumnitrit und verd. Salzsäure unter vermindertem Druck (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 330). — Sirup; erstarrt beim Trocknen glasartig. Linksdrehend. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 120—140° dl-Prolin und sehr wenig linksdrehendes Prolin.

δ -Benzamino- α -oxy-n-valeronitril, γ -Benzamino-butyraldehyd-cyanhydrin $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. B. Aus der $NaHSO_3$ -Verbindung des γ -Benzamino-butyraldehyds und Kaliumcyanid in konzentrierter wäbriger Lösung (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 10; C. 1928 I, 2077). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak unter Druck α -Amino- δ -benzamino-n-valeronitril (S. 192).

δ -Benzamino- α,γ -dibenzoyloxy-n-valeriansäure $C_{26}H_{23}O_7N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus δ -Amino- α,γ -dioxy-n-valeriansäure und 10 Mol Benzoylchlorid in alkal. Lösung (TRAUBE, FISCHER, *A.* 440, 172). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton + Ligroin). F: 150°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Aceton, Alkohol und Eisessig. Schwer löslich in Säuren, löslich in heißen wäbrigen Alkalien.

Benzaminomalonsäure $C_{10}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$ (E I 115). Bei der Darstellung nach HAAS (*Bio. Z.* 76, 84) erhielten KNOOP, OESTERLIN (*H.* 170, 208 Anm. 2) nur Hippursäure.

Benzaminomalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Aminomalonsäurediäthylesters (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* 186, 1361, 1362; *Bl.* [4] 43, 933) oder auf Aminomalonsäurediäthylester in Gegenwart von Pyridin (L., C., *C. r.* 188, 177; *Bl.* [4] 49 [1931], 42; C., *Bl.* [4] 49, 47). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (C.).

Benzoyl-l(+)-asparaginsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 258; E I 115). B. Durch Ozonspaltung von linksdrehendem 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (S. 194) in Eisessig und aufeinanderfolgendes Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konzentrierter methylalkoholischer Salzsäure und mit 1 n-wäbriger Salzsäure auf dem Wasserbad (LANGENBECK, *B.* 58, 228). — F: 179° (unkorr.). $[\alpha]_{25}^{20} : +38,4^\circ$ (2 n-Sodalösung; p = 3) (L., *B.* 58, 228, 451).

[Benzoyl-l(+)-asparaginsäure]-diäthylester $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 258). $[\alpha]_{25}^{20} : +4,35^\circ$ (unverdünnt); $[\alpha]_{25}^{20} : -26,2^\circ$ (Alkohol; p = 3,9); $[\alpha]_{25}^{20} : -28,8^\circ$ (Pyridin; p = 3), $-27,3^\circ$ bis $-27,4^\circ$ (Pyridin; p = 17 und 30), $+54,5^\circ$ (Tetrachloräthan; p = 4,8) (FREUDENBERG, NOÉ, *B.* 58, 2406). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Tetrachloräthan, Alkohol und Pyridin: F., N. — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Chloroform 5-Äthoxy-2-phenyl-oxazol-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 4329) (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, 66; C. 1927 I, 1471).

Benzoyl-l(—)-asparagin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 116). Durch Benzoylierung von Asparagin in wäbr. Lösung hergestellte Präparate enthalten stets Benzoyl-l(+)-asparaginsäure (CHERBULIEZ, CHAMBERS, *Helv.* 8, 398 Anm. 2). — F: 189° (BERLINGOZZI, *G.* 57, 818). — Gibt bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen anfangs auf 200°, dann auf 170° unter vermindertem Druck inakt. Benzaminosuccinimid, Ammoniumbenzoat und geringe Mengen einer bei 245—250° (Zers.) schmelzenden Verbindung $C_{11}H_{13}O_5N_3$ (vielleicht Benzoyl-l(+)-asparaginsäure-diamid) (CH., CH., *Helv.* 8, 398). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Vakuum auf nahezu 300° entsteht Benzamid (CH., CH., *Helv.* 8, 403). Gibt beim Behandeln mit Bariumhypobromit-Lösung erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 90°, linksdrehende Imidazolidon-(2)-carbonsäure-(4) (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 319). — Kaliumsalz $KC_{11}H_{11}O_4N_2$. Blättchen (CH., CH., *Helv.* 8, 403). $[\alpha]_D^{20} : +15,4^\circ$ (Wasser; p = 4) (B.).

Benzoyl-d(+)-asparagin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Benzoylchlorid und d(+)-Asparagin (E II 4, 892) in Äther + Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 1039). — $[M]_D^{20} : -36,4^\circ$.

Benzoyl-dl-asparagin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus inakt. Benzamino-succinimid durch Einw. von Natriumhypobromit in stark alkalischer Lösung in der Kälte oder von Barytwasser auf dem Wasserbad (CHERBULIEZ, CHAMBERS, *Helv.* 8, 400). — Blättchen. F: 190—192°.

[Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-dimethylester $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. u.) (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76—78,5°. Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar; zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

[Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-diäthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von l-Glutaminsäure-diäthylester (E II 4, 906) in Chloroform mit Benzoylchlorid und Sodalösung (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 277). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. $[\alpha]_D^{20} + 17,8^\circ$ (Chloroform; $p = 9$). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Ligroin und Petroläther, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar; siedet unter gewöhnlichem Druck bei ca. 330° und geht dabei in Benzoyl-dl-glutaminsäure-diäthylester über.

Benzoyl-dl-glutaminsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von [Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-diäthylester unter gewöhnlichem Druck (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 278). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 77—78°.

[Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-diamid $C_{18}H_{18}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-dimethylester oder -diäthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80—90° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 279, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—204°.

1-[Methyl-benzoyl-amino]-butan-dicarbonensäure-(2.2), [Benzoylmethylamino-methyl]-äthyl-malonsäure $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Aus [Methyl-amino-methyl]-äthyl-malonsäure und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3493). — Tafeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

6-Benzamino-hexan-dicarbonensäure-(1.1), [ϵ -Benzamino-n-amy]-malonsäure $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2122). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Benzin. — Zersetzt sich bei 145—150° unter Bildung von ζ -Benzamino-önanthsäure (S. 183). Liefert bei 12-stdg. Kochen mit rauchender Salzsäure ζ -Amino-önanthsäure. — Natriumsalz $Na_2C_{16}H_{17}O_5N$. Pulver (aus Wasser + Alkohol).

Diäthylester $C_{19}H_{27}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-[ϵ -Brom-n-amy]-benzamid (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 108; *C.* 1928 II, 2549) oder N-[ϵ -Jod-n-amy]-benzamid (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2122) und Natriummalonester in siedendem Alkohol. — Öl. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure ζ -Amino-önanthsäure (T.).

1-[Methyl-benzoyl-amino]-penten-(4)-dicarbonensäure-(2.2), [Benzoylmethylamino-methyl]-allyl-malonsäure $C_{15}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Aus [Methylamino-methyl]-allyl-malonsäure und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANNICH, SUTTER, *B.* 58, 1329). — F: 132° (Zers.). Unlöslich in kaltem Äther.

h) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Oxy-oxo-carbonsäuren.

δ -Benzamino- γ -oxo-n-valeriansäure-äthylester, δ -Benzamino-lävulinsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Bis-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2753). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 101°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol.

Semicarbazon $C_{15}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2754). [KOBEL]

i) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxy-sulfonsäuren, Oxy-aminen usw.

2-Benzamino-äthan-sulfonsäure-(1), N-Benzoyl-aurin $C_8H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (E I 117). *B.* Beim Schütteln von Taurin und Benzoylchlorid mit Natriumdicarbonat-Lösung (SCHMIDT, SCOTT, *Ber. Physiol.* 15, 237; *C.* 1923 I, 859). — Leicht löslich in Wasser und Essigester, schwer in Alkohol. — Das Natriumsalz kristallisiert schwer.

1.2-Bis-benzamino-äthan, N,N'-Dibenzoyl-äthylendiamin, N,N'-Äthylen-bis-benzamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 262). B. Durch Hydrierung von α,β -Bis-benzamino-äthylen vom F: 202–203° (S. 189) in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von kolloidem Palladium oder Nickel (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 347). Man behandelt 90 cm³ 10%ige wäßrige Äthylendiamin-Lösung unter anfänglicher Eiskühlung mit 50 cm³ Benzoylchlorid und 150 cm³ 10%iger Natronlauge (R., R., H., *Helv.* 12, 347). — Prismen (aus Eisessig). F: 247° (BENARY, B. 60, 1834), 245–246° (R., R., H.).

N,N'-Äthylen-bis-[N-benzoyl-acetylacetonamin] $C_{26}H_{26}O_4N_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2]_2$. B. Aus „Acetylacetonäthylendiamin“ (E II 4, 691) und Benzoylchlorid in absol. Äther in Gegenwart von Pyridin (BENARY, B. 60, 1834). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. — Liefert beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure N,N'-Äthylen-bis-benzamid, Benzoesäure und Acetylaceton.

[β -Benzamino-äthyl]-carbamidsäureäthylester, N-Benzoyl-N'-carbäthoxy-äthylendiamin $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Benzoylieren von N-Carbäthoxy-äthylendiamin in kaltem verdünntem Alkali (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* 1929, 50). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

N,N',N''-Tribenzoyl-diäthylentriamin $C_{25}H_{26}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen mit 1 CHCl₃ (aus Chloroform). Gibt das Chloroform an der Luft ab. F: 166° (korr.) (FARGHER, *Soc.* 117, 1354). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

N,N',N'',N'''-Tetrabenzoyl-triäthylentetramin $C_{34}H_{36}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2]_2$ (H 262). Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 238° (korr.) (FARGHER, *Soc.* 117, 1355). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser und Alkohol.

γ,γ',γ'' -Tris-benzamino-tripropylamin $C_{30}H_{36}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$. B. Aus Tris-[γ -amino-propyl]-amin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANN, POPE, *Soc.* 1926, 492). — Krystalle (aus Aceton). F: 129–131°.

1.2.3-Tris-benzamino-propan $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 262). F: 217–218° (korr.) (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc. [A]* 107, 87; C. 1925 I, 1175).

1-Amino-4-benzamino-butan, N-Benzoyl-tetramethylendiamin, N-Benzoyl-putrescin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. B. Durch kurzes Erwärmen von δ -Benzamino-n-valeriansäureamid mit alkal. Hypobromit-Lösung auf 80° (KANEWSKAJA, *Ж.* 59, 645; C. 1928 I, 1026). Entsteht neben Bis-[δ -benzamino-butyl]-amin bei 4-stdg. Erhitzen von 4-Jod-1-benzamino-butan mit alkoh. Ammoniak auf 100° im Rohr (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 847). — Dickes, gelbes Öl. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (K.). Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform und Alkohol (D., TH.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{16}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 171° (korr.) (D., TH.). Löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Prismen (aus Wasser). F: 173 (korr.) (D., TH.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Methylamino-4-benzamino-butan, N-Methyl-N'-benzoyl-tetramethylendiamin, N-Methyl-N'-benzoyl-putrescin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 4-Jod-1-benzamino-butan mit Methylamin in Alkohol (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 846). — Öl. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Gibt bei 8-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° N-Methyl-tetramethylendiamin-dihydrochlorid. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 150°.

1-Diäthylamino-4-benzamino-butan, N,N-Diäthyl-N'-benzoyl-tetramethylendiamin, N,N-Diäthyl-N'-benzoyl-putrescin $C_{16}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-benzamino-butan mit 2 Mol Diäthylamin im Rohr auf 100° (v. BRAUN, LEMKE, B. 55, 3534). — Dickes Öl. Kp_{13} : 225–228°.

N-[ϵ -Phenoxy-n-amy]l-N'-benzoyl-tetramethylendiamin $C_{22}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Durch Erwärmen von 2 Mol ϵ -Phenoxy-n-amylin (H 6, 173) mit 1 Mol N-[δ -Chlor-butyl]-benzamid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ZOBEL, A. 445, 254). — Wird bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° in N-[ϵ -Chlor-n-amy]l-tetramethylendiamin, Phenol und Benzoesäure gespalten. — Hydrochlorid $C_{22}H_{30}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 171–173°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

1.4-Bis-benzamino-butan, N,N'-Dibenzoyl-tetramethylendiamin, N,N'-Dibenzoyl-putrescin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 262; E I 118). B. Aus N-Benzoyl-tetramethylendiamin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (KANEWSKAJA, *Ж.* 59, 647; C. 1928 I, 1026; DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 848). Zur Bildung durch Behandlung von

Tetramethylethylendiamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge vgl. v. BRAUN, LEMKE, *B.* 55, 3530. — F: 179° (A. MÜLLER, SAUERWALD, *M.* 48, 157), 175–176° (K.). — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° hydrolysiert (D., TH.). Liefert bei der Destillation mit 2 Mol Phosphorpentabromid im Vakuum 1.4-Dibrom-butan und Benzonitril; bei der entsprechenden Reaktion mit Phosphorpentachlorid wurden 1.4-Dichlor-butan und N-[δ -Chlor-butyl]-benzamid isoliert (v. B., L.).

N-Methyl-N,N'-dibenzoyl-tetramethylethylendiamin, N-Methyl-N,N'-dibenzoyl-putrescin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von N-Methyl-N'-benzoyl-tetramethylethylendiamin (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 846). — Nadeln (aus verd. Alkohol) oder aus Chloroform + Äther. F: 115,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol.

N,N'-Bis-[γ -benzamino-propyl]-N,N'-dibenzoyl-tetramethylethylendiamin, Tetrabenzoylspermin $C_{38}H_{42}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig und nach RAST bestimmt. — *B.* Aus Sperminphosphat (E II 4, 706) und Benzoylchlorid in 8%iger Natronlauge (DUDLEY, ROSENHEIM, ROSENHEIM, *Biochem. J.* 18, 1270). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin, wäbr. Aceton oder verd. Alkohol). F: 155°.

Bis-[δ -benzamino-butyl]-amin, δ,δ' -Bis-benzamino-dibutylamin $C_{22}H_{29}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N-Benzoyl-tetramethylethylendiamin beim Erhitzen von 4-Jod-1-benzamino-butan mit alkoh. Ammoniak auf 100° im Rohr (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 847). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther. — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° hydrolysiert. — Hydrochlorid $C_{22}H_{29}O_2N_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 233° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat. Nadeln (aus wäbr. Aceton). F: 121° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1.3-Bis-benzamino-butan $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165–166° (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32 [1923], 259).

2.3-Bis-benzamino-butan $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Ist ein Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Durch Benzoylierung von 2.3-Diamino-butan (E II 4, 707) (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* 43, 309 T, 310 T; *C.* 1925 I, 43). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236–238° bzw. 220–224°¹⁾. — Geht beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom in 4.5-Dimethyl-2-phenyl-2-imidazolin über.

1.3-Bis-benzamino-2-methyl-propan $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Diamino-2-methyl-propan und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANN, *Soc.* 1927, 2916). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 92–93° (Zers.); erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 136–138°.

1-Amino-5-benzamino-pentan, N-Benzoyl-pentamethylethylendiamin, N-Benzoyl-cadaverin $C_{19}H_{25}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ (H 262). *B.* Aus ϵ -Benzamino-n-capronsäure-amid durch kurzes Erwärmen mit alkal. Kaliumhypobromit-Lösung auf 80° (KANEWSKAJA, *Ж.* 59, 650; *C.* 1928 I, 1026). Das Hydrojodid bildet sich aus N-[ϵ -Jod-n-amy]-benzamid und gesättigtem alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° (FÖLDI, *B.* 62, 1707). — Gelbes, alkalisch reagierendes Öl von scharfem, an Piperidin erinnernden Geruch. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (K.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther; löslich in Wasser und Säuren; wird aus der wäbr. Lösung durch starke Alkalilaugen abgeschieden (K.). — Wird beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) hydrolysiert (K.). — Hydrochlorid $C_{19}H_{25}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 159–160° (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hydrojodid $C_{19}H_{25}ON_2 + HI$. Körnchen (aus Aceton + Wasser). F: ca. 175° (F.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

N-[δ -Phenoxy-butyl]-N'-benzoyl-pentamethylethylendiamin $C_{28}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol δ -Phenoxy-butylamin mit 1 Mol N-[ϵ -Chlor-n-amy]-benzamid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ZOBEL, *A.* 445, 255). — Liefert bei längerem Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf 115–120° N-[δ -Chlor-butyl]-pentamethylethylendiamin. — Hydrochlorid $C_{28}H_{30}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 160–162°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] gelang STRACK, SCHWANEBERG (*B.* 67 [1934], 1006) die Isolierung der Mesoform und der dl-Form sowie der beiden opt.-akt. Formen des 2.3-Diamino-butans. Schmelzpunkt der Dibenzoylderivate: Mesoform 298°; dl-Form 251°, d-Form und l-Form 214°.

1.5-Bis-benzamino-pentan, N,N'-Dibenzoyl-pentamethylendiamin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 262). Krystalle (aus Alkohol). F: 135—135,5° (KANIEWSKAJA, *Ж.* 59, 652; C. 1928 I, 1026).

Bis- $[\varepsilon$ -benzamino-n-amy]-amin, ε,ε' -Bis-benzamino-di-n-amyamin $C_{24}H_{33}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5)_2NH$. B. Aus N- $[\varepsilon$ -Chlor-n-amy]-benzamid und gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100° (FÖLDI, B. 62, 1706). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). Schmilzt lufttrocken bei 68—72°, nach längerem Aufbewahren über Natriumhydroxyd bei 93—96°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in heißem Chloroform, kaum in Äther. — Hydrochlorid $C_{24}H_{33}O_2N_2 + HCl$. Körnige Krystalle (aus Wasser). F: 200° (unkorr.).

N,N'-Bis- $[\varepsilon$ -benzamino-n-amy]-pentamethylendiamin, Dibenzoyl-tripentamethylentetramin $C_{29}H_{44}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Das Hydrochlorid bildet sich aus Pentamethylendiamin und N- $[\varepsilon$ -Chlor-n-amy]-benzamid in siedendem Alkohol (FÖLDI, B. 62, 1705). — Hydrochlorid $C_{29}H_{44}O_2N_4 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 252—254°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat. Citronengelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 110°.

N,N'-Dibenzoylderivat des rechtsdrehenden 1.4-Diamino-2-methyl-butans $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 263). Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (v. BRAUN, JOSTES, B. 59, 1093). $[\alpha]_D^{25} = +1,2^\circ$ (Pyridin; $p = 8,4$). Leicht löslich in Pyridin, löslich in Methanol und Aceton. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130° zu rechtsdrehendem 1.4-Diamino-2-methyl-butan (E II 4, 710) hydrolysiert, aber nicht racemisiert. Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 110° rechtsdrehendes 1.4-Dichlor-2-methyl-butan; reagiert analog mit Phosphorpentabromid.

1.6-Bis-benzamino-hexan, N,N'-Dibenzoyl-hexamethylendiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 263). F: 162,5° (korr.) (A. MÜLLER, SAUERWALD, M. 48, 525).

1.8-Bis-benzamino-octan, N,N'-Dibenzoyl-oktamethylendiamin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264; E I 119). Zur Bildung aus Oktamethylendiamin und Benzoylchlorid vgl. KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 9, 271; C. 1929 I, 1440. — F: 169,5°.

α,β -Bis-benzamino-äthylen vom Schmelzpunkt 202—203°, N,N'-Dibenzoyl-vinylendiamin vom Schmelzpunkt 202—203° $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264). B. Beim Erwärmen von Imidazolylmagnesiumbromid mit Benzoylchlorid in Äther (ODDO, MINGOLA, G. 58, 577; vgl. dagegen RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 332; SONN, GREIF, B. 66 [1933], 1900). Zur Bildung aus Imidazol und Benzoylchlorid (H 264) vgl. R., R., H., *Helv.* 12, 346; vgl. a. O., M., G. 58, 581. — Leicht löslich in Essigester, löslich in siedendem Methanol, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Wasser (O., M.).

Rohe α,β -Bis-benzamino-äthylen vom F: 202—203° lagert sich mitunter beim Kochen in alkoh. Lösung in α,β -Bis-benzamino-äthylen vom Zersetzungspunkt 280—290° um (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 346). Liefert bei der Hydrierung in wäßr. Alkohol in Gegenwart von kolloidem Palladium oder Nickel 1.2-Bis-benzamino-äthan (R., R., H.). Gibt mit 1 Mol Brom am Licht in Chloroform bei 18° oder in Tetrachloräthan unterhalb 25° 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan (S. 170) (R., R., H.). Beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Äther auf dem Wasserbad erhält man ein bei 255° schmelzendes, mikrokristallines Produkt (ODDO, MINGOLA, G. 58, 583). Liefert beim Kochen mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure Aminoacetaldehyd (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, B. 54, 2748). Ist beständig gegen siedende 0,5n-wäßrig-alkoholische Natronlauge; wird beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zersetzt (O., M.).

α,β -Bis-benzamino-äthylen vom Zersetzungspunkt 280—290°, N,N'-Dibenzoyl-vinylendiamin vom Zersetzungspunkt 280—290° $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264). B. Entsteht zuweilen beim Kochen von rohem α,β -Bis-benzamino-äthylen vom Schmelzpunkt 202—203° mit Alkohol (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 346). — Löslich in konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge. — Liefert mit Brom in Tetrachloräthan am Licht unterhalb 25° 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan (S. 170).

1.2-Bis-benzamino-propen-(1) $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264; E I 119). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° 2.4 (bzw. 2.5)-Dimethyl-imidazol, mit Propionsäureanhydrid 4 (bzw. 5)-Methyl-2-äthyl-imidazol (WINDAUS, LANGENBECK, B. 55, 3707). Gibt beim Kochen mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure Aminoaceton (W., DÖRRIES, JENSEN, B. 54, 2750).

1.2-Bis-benzamino-buten-(1) $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4 (bzw. 5)-Äthyl-imidazol in Natronlauge (WINDAUS, LANGENBECK, B. 55, 3708). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. — Liefert bei 14-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 140° 2-Methyl-4 (bzw. 5)-äthyl-imidazol.

1.2.4-Tris-benzamino-buten-(1) $C_{26}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 265). Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure 1.4-Bis-benzamino-butanon-(2) (WINDAUS, DÖRRIS, JENSEN, *B.* 54, 2752). Gibt bei längerem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 145–160° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° 2-Methyl-4 (bzw. 5)-[β -amino-äthyl]-imidazol; reagiert analog mit Benzoesäure-anhydrid unter Bildung von 4 (bzw. 5)-[β -Amino-äthyl]-2-phenyl-imidazol (VAN DER MERWE, *H.* 177, 305).

1.4-Bis-benzamino-butanon-(2) $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Tris-benzamino-buten-(1) mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIS, JENSEN, *B.* 54, 2752). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). *F.*: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Wasser.

Semicarbazon $C_{19}H_{21}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln. *F.*: 172–173° (WINDAUS, DÖRRIS, JENSEN, *B.* 54, 2752).

N,N'-Dibenzoyl-glycinamid, N-Hippuryl-benzamid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 265). *B.* Bei 4-tägigem Aufbewahren von 1-Benzoyl-2-phenyl-imidazol-(4) (?) (Syst. Nr. 3568) mit konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 354). — *F.*: 185–186°. Löslich in verd. Natronlauge, durch Säuren fällbar.

Linksdrehende α,β -Bis-benzamino-propionsäure, Dibenzoylderivat der rechtsdrehenden α,β -Diamino-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 265). *B.* Aus linksdrehender α,β -Diamino-propionsäure und überschüssigem Benzoylchlorid in wäßr. Natronlauge (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 314). — Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 156° bis 157° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk). $[\alpha]_D^{25}$: –23,9° (absol. Methanol; $p = 2,4$); $[\alpha]_D^{25}$: –28,1° (wäßr. Natronlauge).

Methylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehender α,β -Bis-benzamino-propionsäure und Diazomethan in Äther + Methanol (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 314). — Nadeln. *F.*: 153–154°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther und Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: –21,6° (Methanol; $p = 1,4$). Rotationsdispersion in Methanol: *K.*, *E.*, *W.*

Äthylester $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 315). — Nadeln. *F.*: 151°. Leicht löslich in absol. Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{25}$: –13,3° (absol. Alkohol; $p = 1,4$). Rotationsdispersion in Alkohol: *K.*, *E.*, *W.*

Linksdrehende α,γ -Bis-benzamino-buttersäure, Dibenzoylderivat der rechtsdrehenden α,γ -Diamino-buttersäure $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Oxalat der rechtsdrehenden α,γ -Diamino-buttersäure und überschüssigem Benzoylchlorid in wäßr. Natronlauge anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei Zimmertemperatur (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 312). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 149°. $[\alpha]_D^{25}$: –16,4° (absol. Methanol; $p = 1,8$); $[\alpha]_D^{25}$: –18,2° (wäßr. Natronlauge). Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Methylester $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehender α,γ -Bis-benzamino-buttersäure und Diazomethan in Äther + Methanol (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 313). — Nadeln (aus Methanol). $[\alpha]_D^{25}$: –22,7° (Methanol; $p = 1,4$). Rotationsdispersion in Methanol: *K.*, *E.*, *W.*

• **Äthylester** $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 313). — Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 133–134°. $[\alpha]_D^{25}$: –11,8° (absol. Alkohol; $p = 1,4$). Rotationsdispersion in Alkohol: *K.*, *E.*, *W.* Leicht löslich in absol. Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther und Wasser.

Rechtsdrehende δ -Amino- α -benzamino- n -valeriansäure, N^α -Benzoyl-l(+)-ornithin $C_{19}H_{26}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von l(+)-Ornithursäure (S. 192) mit Barytwasser auf dem Wasserbad (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 330). Bei der Spaltung von N^α -Benzoyl-l(+)-arginin durch Arginase (FELIX, MÜLLER, DIRB, *H.* 178, 196). — Kristalle (aus Wasser). *F.*: 224–226°. $[\alpha]_D^{25}$: +8,0° (Wasser; $p = 3$) (*K.*, *E.*). — Gibt beim Behandeln mit Bariumnitrit und sehr verd. Salzsäure unter vermindertem Druck linksdrehende α -Benzamino- δ -oxy- n -valeriansäure (*K.*, *E.*, *Helv.* 9, 330). Ist beständig gegen Nitrosylbromid *K.*, *E.*, *Helv.* 9, 1066).

Inakt. δ -Amino- α -benzamino- n -valeriansäure, N^{α} -Benzoyl-dl-ornithin $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$ (E I 119). Zur Bildung durch Erhitzen von dl-Ornithursäure mit Barytwasser (E I 119) vgl. THOMAS, KAPFFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 81. — Gibt beim Schütteln mit p-Toluolsulfochlorid in Äther und verd. Natronlauge N^{δ} -p-Toluolsulfonyl- N^{α} -benzoyl-dl-ornithin und 1-p-Toluolsulfonyl-3-benzamino-piperidon-(2).

N^{δ} -Methyl- N^{α} -benzoyl-dl-ornithin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N^{δ} -Methyl- N^{δ} -p-toluolsulfonyl- N^{α} -benzoyl-dl-ornithin (Syst. Nr. 1521) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 50–60° (THOMAS, KAPFFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 87). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Methanol, sehr schwer löslich oder unlöslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure unter Einleiten von Kohlendioxyd N^{δ} -Methyl-dl-ornithin-dihydrochlorid und 3-Amino-1-methyl-piperidon-(2). Gibt beim Aufbewahren mit Cyanamid in wäbr. Ammoniak N^{δ} -Methyl- N^{α} -benzoyl-dl-arginin (TH., K., F., *H.* 124, 94).

α -Benzamino- δ -guanidino- n -valeriansäure, N^{α} -Benzoyl-l(+)-arginin $C_{13}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Neben geringeren Mengen Dibenzoyl-l(+)-arginin bei der Benzoylierung von l(+)-Arginin in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (FELIX, MÜLLER, DIRR, *H.* 178, 198). — Prismen oder Platten (aus Wasser). Zersetzt sich bei 298° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. Schwer löslich in Laugen, leicht in Säuren. Die wäbr. Lösung reagiert schwach alkalisch. — Bei der Einw. von Arginase entstehen N^{α} -Benzoyl-l(+)-ornithin und Harnstoff; Abhängigkeit der Arginasewirkung vom pH : F., M., D., *H.* 178, 195, 199, 200. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{20}$: $-8,1^{\circ}$ ($c = 1,2$). — Pikrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 270° (unkorr.).

Äthylester $C_{15}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Wird durch Arginase nicht gespalten (FELIX, MÜLLER, DIRR, *H.* 178, 196).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α -Benzamino- δ -(ω -benzoyl-guanidino)- n -valeriansäure, Dibenzoyl-l(+)-arginin, Dibenzoyl-d-arginin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*H.* 4, 423; vgl. E II 4, 848). Zur Konstitution vgl. FELIX, DIRR, *H.* 176, 30. — Zur Bildung durch Benzoylierung von l(+)-Arginin (GULEWITSCH, *H.* 27 [1899], 209) vgl. FELIX, DIRR, *H.* 176, 33; ZERVAS, BERGMANN, *B.* 61, 1199, 1202. — Krystallisiert aus 50%igem Alkohol in Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$, beim Versetzen der heißen wäbrigen Lösung mit Ammoniak in Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$, aus 96%igem Alkohol wasserfrei; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 244° (korr.) (Z., B., *B.* 61, 1199, 1202). Nadeln oder Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei 235° (unkorr.) (F., D.). $[\alpha]_D^{20}$: $+10,1^{\circ}$ (0,2n-Natronlauge; $p = 7$) (Z., B.). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen, ziemlich leicht in Salzsäure (F., D.). Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizarin gelb: FELIX, MÜLLER, *H.* 171, 4; F., DIRR, *H.* 176, 31.

Freies Dibenzoyl-l(+)-arginin und das Hydrochlorid werden beim Schmelzen racemisiert (FELIX, DIRR, *H.* 176, 35). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung teilweise racemisiertes Bis-[3-nitro-benzoyl]-l(+)-arginin $C_{20}H_{20}O_6N_6$, das sich bei ca. 225° (unkorr.) zersetzt (F., D., *H.* 176, 36). Einw. von Natriumhypobromit bei verschiedener Alkalikonzentration: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* 178, 152, 153. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser erhält man 3-Benzamino-piperidon-(2) und N-Acetyl- N' -benzoyl-harnstoff (F., D., *H.* 176, 37). — Wird durch Arginase nicht gespalten (F., MÜLLER, D., *H.* 178, 198).

Hydrochlorid $C_{20}H_{22}O_4N_4 + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 218° (unkorr.) (FELIX, DIRR, *H.* 176, 33). Zeigt in alkoh. Lösung keine Drehung. Sehr schwer löslich in Salzsäure und Äther, schwer in Wasser, leicht in Alkohol.

Äthylester $C_{22}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf salzsaures Dibenzoyl-l(+)-arginin (FELIX, DIRR, *H.* 176, 34). — Hydrochlorid $C_{22}H_{26}O_4N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 140°; F: 148° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: -8° . Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. α -Benzamino- δ -(ω -benzoyl-guanidino)- n -valeriansäure, Dibenzoyl-dl-arginin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Arginin durch Behandeln mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (FELIX, DIRR, *H.* 176, 35). Entsteht in besserer Ausbeute beim Schmelzen von Dibenzoyl-l(+)-arginin oder dessen Hydrochlorid (F., D.). — Prismen mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol), wasserfreie Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 176°, wasserfrei bei 230° (unkorr.) unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizarin gelb: FELIX, MÜLLER, *H.* 171, 4; F., D., *H.* 176, 31. — Hydrochlorid. Löslich in Salzsäure (F., D.).

Äthylester $C_{22}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.
B. Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf salzsaures Dibenzoyl-dl-arginin (FELIX, DIRR, *H.* 176, 36). — Hydrochlorid. Sinterf. bei 135°; F: 143°.

Inakt. α -Benzamino- δ -[α -methyl-guanidino]-*n*-valeriansäure, N⁶-Methyl-N α -benzoyl-dl-arginin $C_{14}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. **B.** Beim Aufbewahren von N⁶-Methyl-N α -benzoyl-dl-ornithin (S. 191) mit Cyanamid in wäbr. Ammoniak (THOMAS, KAFFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 94). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 265°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren; wird aus sauren Lösungen durch Alkalien nur schwer wieder abgeschieden. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure N⁶-Methyl-dl-arginin-dihydrochlorid.

Inakt. α -Amino- δ -benzamino-*n*-valeriansäure, N⁶-Benzoyl-dl-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 266; E I 119). **B.** Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von konz. Salzsäure auf α,δ -Bis-benzamino-*n*-valeronitril bei Zimmertemperatur und nachfolgendes Erhitzen (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 10, 11; C. 1928 I, 2077). Durch Behandlung von α -Amino- δ -benzamino-*n*-valeronitril mit Salzsäure (K., S.). — 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,822, bei 37° 1,206, bei 100° 6,02 Tle.; sehr leicht löslich in absol. Alkohol (PETERS, *H.* 159, 317). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natriumhypobromit: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* 173, 142. Gibt beim Schütteln mit *p*-Toluolsulfochlorid in 2*n*-Natronlauge und Äther N α -*p*-Toluolsulfonyl-N⁶-benzoyl-dl-ornithin (STEIB, *H.* 156, 281). — Findet sich nach subcutaner Injektion beim Hund zum größten Teil unverändert im Harn (P., *H.* 159, 318).

N⁶-Benzoyl-dl-ornithin-methylester $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. **B.** Beim Behandeln von inakt. α -Amino- δ -benzamino-*n*-valeriansäure mit Methanol und Chlorwasserstoff (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* 180, 80). — Gibt bei der Einw. von Guanidin 5-Oxo-2-imino-4-[γ -benzamino-propyl]-imidazolidin (Syst. Nr. 3774). — Hydrochlorid. Kristalle (aus Alkohol + Äther). F: 128—130° (korr.); zersetzt sich bei 162° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. α -Amino- δ -benzamino-*n*-valeronitril, N⁶-Benzoyl-dl-ornithin-nitril $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$. **B.** Beim Erhitzen von δ -Benzamino- α -oxy-*n*-valeronitril mit alkoh. Ammoniak unter Druck (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 10, 11; C. 1928 I, 2077). — Öl.

Rechtsdrehende α,δ -Bis-benzamino-*n*-valeriansäure, N,N'-Dibenzoyl-l(+)-ornithin, l(+)-Ornithursäure, d-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 266). **B.** Neben Dibenzoyl-l(+)-arginin bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf die Produkte, die bei der spontanen Zersetzung von [l(+)-Arginin]-methylester (E II 4, 849) neben dl- α,δ -Bis-guanidino-*n*-valeriansäure-anhydrid entstehen (ZERVAS, BERGMANN, *B.* 61, 1199). Die Bildung von l(+)-Ornithursäure aus Benzoesäure im Organismus von Hühnern wird begünstigt, wenn der Fütterung mit Benzoesäure eine kurze Kohlenhydrat-Diät vorausgeht (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 53, 469). Aus befruchteten Hühnereiern, denen Natriumbenzoatlösung injiziert wurde, läßt sich bereits nach 14-tägiger Bebrütung l(+)-Ornithursäure isolieren (TAKAHASHI, *H.* 178, 296). Findet sich in Hühnerexkrementen nach Verfütterung von Benzaldehyd, Natriumhydrocinnamat und Ammoniumcinnamat (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 16, 18). — F: 185—186° (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 330), 187—188° (korr.) (Z., B.). $[\alpha]_D^{25} + 1,6^\circ$ (Methanol; *p* = 2,4) (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 315; K., EHR.). $[\alpha]_D^{25} + 10,1^\circ$ (wäbr. Natronlauge) (K., ESCH., W.), + 8,8° (Kaliumsalz in Wasser; *p* = 9) (Z., B.). — Liefert beim Verseifen mit Barytwasser rechtsdrehende δ -Amino- α -benzamino-*n*-valeriansäure (K., EHR.).

Methylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. **B.** Aus l(+)-Ornithursäure und Diazomethan in Methanol + Äther (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 315). — Nadeln. F: 145—146°. $[\alpha]_D^{25} - 13,2^\circ$ (absol. Methanol; *p* = ca. 1,4); Rotationsdispersion: K., E., W.

Äthylester $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. **B.** Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 316). — Nadeln. F: 155°. $[\alpha]_D^{25} - 8,6^\circ$ (absol. Alkohol; *p* = 1,4); Rotationsdispersion in Alkohol: K., E., W.

Inakt. α,δ -Bis-benzamino-*n*-valeriansäure, N,N'-Dibenzoyl-dl-ornithin, dl-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 266; E I 119). **B.** Durch 4-stdg. Kochen von 3-Acetamino-piperidon-(2) mit 1*n*-Salzsäure und nachfolgende Benzoylierung (BERGMANN, KÖSTER, *H.* 159, 188). Zur Bildung durch Benzoylierung von inakt. α -Amino- δ -benzamino-*n*-valeriansäure (H 266) vgl. KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 10, 11; C. 1928 I, 2077. — F: 185° (K., S.). Löslichkeit in Wasser und Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Ist beständig gegen Natriumhypobromit (BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* 173, 142). Liefert beim

Erhitzen mit Barytwasser auf dem Wasserbad außer N α -Benzoyl-dl-ornithin (vgl. E I 119) auch etwas 3-Benzamino-piperidon-(2) (THOMAS, KAPFFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* 124, 81).

dl-Ornithursäurenitril $C_9H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α -Amino- δ -benzamino-n-valeronitril und Benzoylchlorid in wäbr. Pyridin (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 10, 11; *C.* 1928 I, 2077). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 161—162°. — Liefert bei der Einw. von konz. Salzsäure dl- α -Amino- δ -benzamino-n-valeriansäure.

Inakt. ϵ -Amino- α -benzamino-n-capronsäure, N α -Benzoyl-dl-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$ (H 266). Ist als inakt. α -Amino- ϵ -benzamino-n-capronsäure (s. u.) erkannt (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 323).

Aktives N α -Benzoyl-lysin (?) s. u. im Artikel N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin.

Rechtsdrehende α -Amino- ϵ -benzamino-n-capronsäure, N ϵ -Benzoyl-l(+)-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Albumin mit Benzoylchlorid in Kaliumdicarbonat-Lösung und nachfolgendes Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 100° (GOLDSCHMIDT, KINSKY, *H.* 183, 257). Aus N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin (s. u.) beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad oder bei 1½-stdg. Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure, neben anderen Produkten (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 326, 328, 1064). — Blättchen (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (G., KI.), 253° (K.A., E., *Helv.* 9, 1065 Anm.). $[\alpha]_D^{20} = +20,1^\circ$ (1 n-Salzsäure; p = 1,9) (K.A., E.); $[\alpha]_D^{20} = +27,2^\circ$ (50%ige Essigsäure; c = 2) (G., KI., *H.* 183, 260). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Eisessig und in Alkalilauge und verd. Mineralsäuren (G., KI.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung bei 70° δ -Benzamino-n-valeriansäure (G., KI.). Liefert mit Brom und Stickoxyd in 20%iger Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung linksdrehende α -Brom- ϵ -benzamino-n-capronsäure (K.A., E., *Helv.* 9, 327). — Wird durch Phosphorwolframsäure aus saurer Lösung gefällt (G., KI., *H.* 183, 260).

Inakt. α -Amino- ϵ -benzamino-n-capronsäure, N ϵ -Benzoyl-dl-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 267). Diese Konstitution kommt der H 266, Z. 3 v. u. als inakt. ϵ -Amino- α -benzamino-n-capronsäure beschriebenen Verbindung zu (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 323). — Liefert bei längerem Aufbewahren mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in 1 n-Natronlauge oder bei Anlagerung von Cyanamid inakt. ϵ -Benzamino- α -guanidino-n-capronsäure (STEIB, *H.* 155, 302).

Aktive α,ϵ -Bis-benzamino-n-capronsäure, N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin, N.N'-Dibenzoyl-d-lysin, d-Lysursäure $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 267). *B.* Durch Benzoilylierung von l(+)-Lysin-dihydrochlorid (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 326). — F: 149—150° (K., EHR.). $[\alpha]_D^{20} = +3,1^\circ$ (0,1 n-Natronlauge; p = 3,2); $[\alpha]_D^{20} = -8,6^\circ$ (Methanol; p = 2,4) (K., EHR.; K., ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 316). — Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad oder bei 1½-stdg. Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure N ϵ -Benzoyl-l(+)-lysin und geringe Mengen einer in Prismen und Nadeln krystallisierenden Verbindung, in der vielleicht N α -Benzoyl-l(+)-lysin vorliegt (K., EHR., *Helv.* 9, 1064).

Methylester $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin und Diazomethan in Methanol + Äther (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 316). — Krystalle (aus Methanol). F: 114°. $[\alpha]_D^{20} = -18,6^\circ$ (Methanol; p = 1,4); Rotationsdispersion: K., E., W.

Äthylester $C_{22}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 317). — Krystalle. F: 101°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser. $[\alpha]_D^{20} = -16,2^\circ$ (Alkohol; p = 1,5); Rotationsdispersion: K., E., W.

Inakt. α,ϵ -Bis-benzamino-n-capronsäure, N.N'-Dibenzoyl-dl-lysin, dl-Lysursäure $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 267). Krystalle (aus Wasser). F: 145° (SCHRYVER, BUSTON, *Pr. roy. Soc. [B]* 101, 523; *C.* 1927 II, 1708). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

Inakt. ϵ -Benzamino- α -guanidino-n-capronsäure $C_{14}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C(NH_2)_2$ (E I 120). *B.* Aus N ϵ -Benzoyl-dl-lysin durch längeres Aufbewahren mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in 1 n-Natronlauge oder durch Anlagerung von Cyanamid (STEIB, *H.* 155, 302). — Nadeln mit 3 H₂O (aus Wasser). F: 216°. Die wasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch. Schwer löslich in kaltem Wasser und in verd. Natronlauge, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Zur Einw. von Salzsäure (E I 120) vgl. Str., *H.* 155, 303.

3.4-Bis-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1), γ,δ -Bis-benzamino-allylessigsäure $C_{19}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des

Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, B. 54, 2752). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 156—157°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Wasser. Leicht löslich in Alkalilauge.

Äthylester $C_{21}H_{29}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Schütteln von β -[Imidazolyl-(4)]-propionsäure-äthylester (Syst. Nr. 3643) mit Benzoylchlorid und Sodalösung (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, B. 54, 2752). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure δ -Benzamino- γ -oxo-n-valeriansäure-äthylester.

Aktive(?) 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1), α,γ,δ -Tris-benzamino-allylessigsäure $C_{26}H_{28}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit 10%iger Kalilauge (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, B. 54, 2754). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 241°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser. Leicht löslich in Kalilauge.

Linksdrehender 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (α,γ,δ -Tris-benzamino-allylessigsäuremethylester) $C_{27}H_{28}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 120). $[\alpha]_{D}^{25} = -52,4^\circ$ (Pyridin; $p = 1,4$) (LANGENBECK, B. 58, 228, 451). — Gibt beim Behandeln mit 3%igem Ozon in Eisessig, Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure und nachfolgenden Erwärmen mit 1n-Salzsäure auf dem Wasserbad Benzoyl-(+)-asparaginsäure.

Rechtsdrehende α,α' -Bis-benzamino-bernsteinsäure $C_{17}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Spaltung der racemischen Säure mit Hilfe von Morphin in siedendem Wasser; das Morphinsalz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich aus, das der linksdrehenden Säure bleibt in Lösung (KUHN, ZUMSTEIN, B. 58, 1431). — Prismen mit $1H_2O$. F: 163—164°. Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei 130° ab. $[\alpha]_D^{25} = +106,5^\circ$ (0,1n-Ammoniak; $c = 1,4$). — Morphinsalz $C_{17}H_{16}O_6N_2 + C_{18}H_{16}O_6N_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198—201° (unkorr.) (K., Z.). Wird im Vakuum bei 130—140° wasserfrei.

Linksdrehende α,α' -Bis-benzamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. s. bei der rechtsdrehenden Säure. — Prismen. F: 163° bis 164° (Zers.) (KUHN, ZUMSTEIN, B. 58, 1432). $[\alpha]_D^{25} = -104,2^\circ$ (0,1n-Ammoniak; $c = 1,4$). — Liefert beim Kochen mit 15%iger Salzsäure linksdrehende α,α' -Diamino-bernsteinsäure und meso- α,α' -Diamino-bernsteinsäure (K., Z., B. 59, 484, 487).

Racemische α,α' -Bis-benzamino-bernsteinsäure, N,N'-Dibenzoyl-dl-diamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 267). Zur Bildung aus dl- α,α' -Diamino-bernsteinsäure und Benzoylchlorid vgl. KUHN, ZUMSTEIN, B. 58, 1430. — Krystalle mit $1H_2O$ (aus 50%iger Essigsäure). F: 164° (unkorr.) (K., Z.), 183° (CHATTAWAY, HUMPHREY, Soc. 1927, 2137)¹⁾. — Wird durch Morphin in die optischen Antipoden gespalten (K., Z.). Liefert beim Kochen mit 15%iger Salzsäure erhebliche Mengen meso- α,α' -Diamino-bernsteinsäure (K., Z., B. 59, 484).

meso- α,α' -Bis-benzamino-bernsteinsäure, N,N'-Dibenzoyl-mesodiamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 267). Zur Bildung aus meso- α,α' -Diamino-bernsteinsäure und Benzoylchlorid vgl. KUHN, ZUMSTEIN, B. 58, 1430. — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 212—213° (Zers.) (K., Z.), 213° (Zers.) (CHATTAWAY, HUMPHREY, Soc. 1927, 2137).

Linksdrehender α,δ -Bis-benzamino- γ -oxo-n-valeriansäure-methylester, α,δ -Bis-benzamino-lävulinsäure-methylester $C_{20}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von linksdrehendem 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, B. 54, 2754). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 173—174° (W., D., J.). $[\alpha]_D^{25} = -40,4^\circ$ (Pyridin; $p = 4,3$) (LANGENBECK, HUTSCHENREUTER, H. 182, 308). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Äther, ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol (W., D., J.). — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht (W., D., J.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig bei Zimmertemperatur 4-Hexahydro- $C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot HC \cdot CH_2$
OC—CH—CH₂·NH·CO·C₆H₁₁
tetrahydrofuran (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2643) und geringe Mengen einer damit diastereoisomeren Verbindung (?) vom Schmelzpunkt 248° (L., H.). — Phenylhydrazon $C_{26}H_{22}O_4N_4$. F: 221—222° (W., D., J.).

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] gibt TAMURA (J. Biochem. Tokyo 27, 335; C. 1939 I, 1165) den Schmelzpunkt 152° an.

k) Kupplungsprodukte aus Benzamid und anorganischen Sauerstoffsäuren.

N-Chlor-benzamid, Benzchloramid $C_6H_5ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NHCl$ (H 268; E I 120). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Chlor auf Benzamid (E I 120) vgl. ELLIOTT, *Soc.* 121, 203. Aus N,N-Dichlor-benzamid beim Aufbewahren an der Luft, bei der Einw. von Salzsäure oder schwefliger Säure sowie bei der Umsetzung mit Benzamid (E., *Soc.* 121, 208). — F: 117°. — Löst sich in Ammoniak unter Bildung von Phenylharnstoff; beim Aufbewahren der wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes bildet sich ω,ω' -Diphenyl-biuret (E., *Soc.* 121, 205). Zur Einw. von Alkali auf N-Chlor-benzamid (H 268) vgl. E., *Soc.* 121, 203. Gibt beim Behandeln mit Natrium oder Natriummalonester in Benzol N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (E., *Soc.* 121, 207). Beim Kochen von N-Chlor-benzamid mit Aluminiumchlorid in Benzol entsteht Benzamid (E., *Soc.* 121, 207). Gibt mit $\frac{1}{2}$ Mol Natriumäthylat-Lösung N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff, mit 1 Mol Natriumäthylat-Lösung Carbanilsäureäthylester, mit 2 Mol Natriumäthylat-Lösung das Natriumsalz des Carbanilsäureäthylesters (E., *Soc.* 121, 206). Bei tropfenweiser Zugabe von Natronlauge zu einer Lösung von N-Chlor-benzamid und überschüssigem Phenol in Wasser entsteht Carbanilsäure-phenylester (E., *Soc.* 121, 206). Beim Behandeln mit Anilin erhält man hauptsächlich Benzanilid, beim Erwärmen mit Anilin und verd. Natronlauge entsteht N,N'-Diphenyl-harnstoff; mit Dimethylanilin bildet sich unter Violettfärbung Benzamid (E., *Soc.* 121, 207, 208). Reagiert mit Phthalimidkalium in Alkohol unter Bildung von N-Phenyl-N'-phthalyl-harnstoff (Syst. Nr. 3214) (E., *Soc.* 121, 206). — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_5ONCl$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von N-Chlor-benzamid in warmem Benzol (ELLIOTT, *Soc.* 121, 205). Nadeln. Schmilzt bei ca. 106° unter Ammoniak-Entwicklung. Löslich in kaltem Wasser.

N-Benzoyl-chlorcarbamidsäure-äthylester, N-Chlor-N-benzoyl-urethan $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von N-Chlor-urethan mit Benzoylchlorid und 1 Mol 1n-Kalilauge (TRAUBE, GÖCKEL, *B.* 56, 390). — Wird durch schweflige Säure in Wasser + Äther zu N-Benzoyl-urethan reduziert.

N,N-Dichlor-benzamid, Benzdichloramid $C_6H_5ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NCl_2$. *B.* Beim Leiten eines raschen Chlorstroms in eine Lösung von Benzamid in Wasser oder Eissessig (ELLIOTT, *Soc.* 121, 203, 208). — Gelbes Öl. — Beim Aufbewahren an der Luft sowie bei Einw. von schwefliger Säure oder Salzsäure erhält man N-Chlor-benzamid. Aus der Lösung in konz. Schwefelsäure fällt beim Verdünnen mit Wasser unter Chlor-Entwicklung N-Chlor-benzamid aus. Löst sich in verd. Natronlauge unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenylisocyanat, Benzonitril und Benzoesäure. Spaltet in kalter Sodalösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff Benzoesäure ab. Liefert mit Ammoniak Phenylharnstoff. Gibt bei der Umsetzung mit Acetamid N-Chlor-acetamid, mit Benzamid N-Chlor-benzamid.

N-Brom-benzamid, Benzbromamid $C_6H_5ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NHBr$ (H 268; E I 120). Liefert mit Quecksilberdiphenyl in Benzol im Sonnenlicht erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad, Phenylquecksilberbromid (Syst. Nr. 2347) und Phenylisocyanat (nachgewiesen durch Überführung in N,N'-Diphenyl-harnstoff) (KHARASCH, *Am. Soc.* 43, 1892).

Sulfidobisbenzamid $C_{14}H_{12}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2S$ s. S. 214.

l) Kupplungsprodukte aus Benzoesäure, Ammoniak und Halogenwasserstoffsäuren.

Benzamidchlorid, α,α -Dichlor-benzylamin $C_7H_7NCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH_2$ (H 270). Ist nach HANTZSCH (*B.* 64 [1931], 667) als Dihydrochlorid des Benzonitrils aufzufassen. Entsprechendes gilt auch für Benzamidbromid $C_7H_7NBr_2$ (H 270) und für Benzamidjodid $C_7H_7NI_2$ (H 270).

m) Derivate des Isobenzamids $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OH$.

Benziminomethyläther $C_6H_5ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ (H 270; E I 120). Zur Bildung aus dem Silbersalz des Benzamids und Methyljodid (H 270) vgl. v. AUWERS, WEGENER, *J. pr.* [2] 106, 242. — Geht bei jahrelangem Aufbewahren in 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (Kyaphenin) über (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* 44, 1342). — Pikrat. F: 163—164° (v. AU., W.).

Benziminoäthyläther $C_6H_5ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 271; E I 120). Zersetzt sich bei jahrelangem Aufbewahren teilweise unter Bildung von Benzonitril und 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* 44, 1342). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilberkathode in 10%iger Schwefelsäure bei 5—10° Benzylamin (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 360529; *C.* 1923 II, 478; *Frdl.* 14, 345).

Benziminopropyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 273). *B.* Aus dem Silbersalz des Benzamids und Allyljodid in Äther (v. AUWERS, WEGENER, *J. pr.* [2] 106, 228, 242). — Kp₁₂: 113—116°. — Liefert beim Eindampfen mit konz. Salzsäure Benzamid, mit

verd. Salzsäure Ammoniumchlorid. Mit Pikrinsäure in Alkohol oder Äther erhält man Ammoniumpikrat; das H 273 beschriebene Pikrat des Benziminopropyläthers war möglicherweise ebenfalls Ammoniumpikrat (v. AU., W.).

Benziminoisobutyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 273). Zersetzt sich bei jahrelangem Aufbewahren unter Bildung von Benzonitril und 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* 44, 1342).

Benziminophenyläther $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_6H_5$. — Hydrochlorid $C_{13}H_{11}ON + HCl$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenol in Benzonitril unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* 59, 2385). Etwas hygroskopisches Krystallpulver (aus Eisessig + Äther). F: 180° (Zers.).

N-Methyl-benziminophenyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Aus Natriumphenolat und N-Methyl-benzimidchlorid in absol. Äther (CHAPMAN, *Soc.* 1927, 1747). — Krystalle (aus Alkohol). F: 30—31° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von 50%iger Schwefelsäure Phenylbenzoat.

Benzoessäure - [N - benzoyl - benzimidsäure] - anhydrid, O,N - Dibenzoyl - isobenzamid $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 274). Ist als Benzoat des α -Benzilmonoxims (S. 204) erkannt worden (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 277).

N-Methyl-benzimidchlorid $C_8H_8NCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot CH_3$ (H 274). Liefert mit Natriumphenolat in absol. Äther N-Methyl-benziminophenyläther (CHAPMAN, *Soc.* 1927, 1747).

n) Nitril der Benzoessäure.

Benzonitril $C_7H_5N = C_6H_5 \cdot CN$ (H 275; E I 124).

Bildung und Darstellung.

B. In geringer Menge neben Diphenyldisulfid und anderen Produkten durch Erhitzen von Brombenzol mit Kupfer(I)-rhodanid in trockenem Pyridin auf 180° und nachfolgende Destillation unter vermindertem Druck (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2233). Aus Benzaldehyd und Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure, neben Formanilid (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 427858; *C.* 1926 I, 3627; *Frdl.* 15, 222) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff (K. & Co., SCH., D.R.P. 455585; *C.* 1928 I, 1715; *Frdl.* 16, 2862). Beim Leiten der Dämpfe von Benzyliden-äthylamin, Benzyliden-anilin oder Benzyliden-o-toluidin über Nickel bei 420—430°, neben anderen Produkten (MAILHE, *Bl.* [4] 27, 231, 232; *A. ch.* [9] 13, 196—198). Durch Kochen von α -Benzaldoxim mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (PASSERINI, *G.* 56, 124). Bei längerer Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung von N-Methyl-isobenzaldoxim in Benzol (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 125, 553). Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon beim Erwärmen mit Zinkchlorid (CRUSA, PESTALOZZA, *G.* 39 I [1909], 304 Anm. 1; *C.* 51 II, 125). In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Acetophenon-oxim mit japanischer saurer Erde auf 180° (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 177; *C.* 1926 II, 2711).

Neben anderen Produkten beim Überleiten von Benzoessäuremethylester oder -äthylester mit Äthylamin, Isoamylamin oder 4-Amino-heptan über Aluminiumoxyd bei 470—500° (MAILHE, *C. r.* 170, 813, 815; *A. ch.* [4] 13, 224, 226). Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Benzamid in Pyridin in der Kälte (FREUNDLER, *Bl.* [4] 9 [1911], 738 Anm.). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Überleiten von Benzamidoxim über Kupfer in Wasserstoff-Atmosphäre bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 37; *C.* 1926 I, 3538).

Durch Leiten von Anilin und Ameisensäuremethylester über aktive Kohle bei 420—430° (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *C.* 1929 II, 3186; *Frdl.* 16, 700). Neben Anilin beim Überleiten von Formanilid-Dampf über Aluminiumoxyd bei 400° (MAILHE, *C. r.* 176, 689). Beim Behandeln von Benzoldiazonchlorid mit Kalium-nickel(II)-cyanid-Lösung bei 100° (KORCZYNSKI, MROZINSKI, VIELAU, *C. r.* 171, 183). Bei der Zinkstaub-Destillation von α - β -Benzisothiazolon (REISSERT, *B.* 61, 1682).

Darst. Technische Darstellung von Benzonitril durch Schmelzen von Natriumbenzolsulfonat mit Natriumcyanid: MCKEE, STRAUSS, *Chem. met. Eng.* 24, 641, 697; *C.* 1922 II, 442. Zur Darstellung nach SANDMEYER (H 276) vgl. CLARKE, READ, *Am. Soc.* 46, 1002. Man erhitzt Benzamid mit p-Toluolsulfoclorid und Natriumchlorid oder mit β -Naphthalinsulfoclorid und Kaliumchlorid auf 100—130° (Höchster Farb., D.R.P. 380323; *C.* 1924 I, 1272; *Frdl.* 14, 366).

Physikalische Eigenschaften.

Kp: 190,7° (korr.) (BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* 24, 1). D: zwischen 0° (1,0209) und 100° (0,9319): B., v. KL., KL.; zwischen 0° (1,0222) und 70° (0,9600): MARTIN, *Soc.* 1928, 3273; D₄¹⁵: 1,0109 (v. AUWERS, *B.* 61, 1048). Viscosität zwischen 0,26° (0,01957 g/cmsec) und 100° (0,005151 g/cmsec): B., v. KL., KL.; *J. phys. Chem.* 24, 7; zwischen 0° (0,0194 g/cmsec) und 70° (0,00666 g/cmsec): M., *Soc.* 1928, 3281. Zur Viscosität vgl. a. VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 16. Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1186. — n_D^{15} : 1,5269; n_D^{25} : 1,4875.

1,5326; $n_D^{11,6}$: 1,5464; $n_D^{11,6}$: 1,5587 (v. AUWERS, *B.* 61, 1048). Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 15 μ : W. W. COBLENTZ, *Investigations of Infra-red Spectra* [Washington 1905], S. 157, 159, 244. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: ACLEY, *Ph. Ch.* 185, 255; von Lösungen in Alkohol: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* 21, 786; *C.* 1924 I, 1484; in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol und Hexan: SCHEIBE, *B.* 59, 2623. Lichtstreuung in flüssigem Benzonitril: BANERJEE, *Indian J. Phys.* 2, 51; *C.* 1928 I, 1838; ROCARD, *C. r.* 180, 53. Raman-Spektrum: DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* 53/54, 288; *B.* 63 [1930], 259; PETRIKALN, *Ph. Ch.* [B] 3, 362; P., HOCHBERG, *Ph. Ch.* [B] 4, 300. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Benzonitril: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 2, 491; *C.* 1928 II, 2098; KATZ, *Z. Phys.* 45, 110; *C.* 1928 I, 154. Kathodenstrahlenlumineszenz von flüssigem Benzonitril: MARSH, *Soc.* 1927, 126. Tesla-Lumineszenzspektrum von Benzonitril-Dampf: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* 123, 2153. Über Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vgl. NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2002. — Dielektr.-Konst.: 26,3 (KOCH, *Soc.* 1928, 279). Dipolmoment von Benzonitril im Dampfzustand zwischen 383° und 525° K: $4,37 \pm 0,02$ D (GROVES, SUGDEN, *Soc.* 1934, 1097; 1935, 972), in Benzol-lösung bei 18°: 3,93, bei 40°: 3,92, bei 60°: 3,88 D (HASSEL, NAESHAGEN, *Ph. Ch.* [B] 8 [1930], 361; vgl. EIDE, HASSEL, *C.* 1930 II, 2234; WERNER, *Ph. Ch.* [B] 4, 382, 397); bei 20,6°: 3,91 D (BERGMANN, ENGEL, SÁNDOR, *Ph. Ch.* [B] 10 [1930], 411); bei 22°: 3,94 D (POLTZ, STEIL, STRASSER, *Ph. Ch.* [B] 17 [1932], 156); in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen —78,5° und +40°: COWLEY, PARTINGTON, *Soc.* 1936, 1184. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KOCH, *Soc.* 1928, 272, 525; MARTIN, *Soc.* 1928, 3275; R. MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* 47, 88. Magnetische Doppelbrechung: SZIVESSY, *Z. Phys.* 18, 104; *C.* 1924 I, 2567.

Benzonitril ist sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und Ammoniak mit gelber Farbe (DE CARLI, *G.* 57, 352). Lösungsvermögen für Silbernitrat: R. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 142, 130; KOCH, *Soc.* 1928, 279. Thermische Analyse des quinären Systems mit Benamid, Acetanhydrid, Essigsäure und N-Acetyl-benzamid: KREMANN, RÖSLER, PENKNER, *M.* 43, 145. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, *Ж.* 55, 417; *C.* 1925 II, 642. Dielektrizitäts-Konstante von Lösungen von Diäthylaminhydrochlorid und ähnlichen Verbindungen in Benzonitril bei 20°: WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* 124, 418. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Benzonitril bei 25°: MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* 47, 102; KOCH, *Soc.* 1928, 279, 526; von Kaliumjodid, Natriumjodid, Lithiumjodid, Lithiumbromid und Silbernitrat in Benzonitril bei verschiedenen Temperaturen: MARTIN, *Soc.* 1928, 3277; vgl. a. DAVIES, *Soc.* 1933, 647; von Trimethyl-p-tolyl-ammoniumjodid in Benzonitril bei 25°: CREIGHTON, WAX, *J. Franklin Inst.* 186 [1918], 693; *C.* 1920 III, 43. Beweglichkeit verschiedener Ionen in Benzonitril: ULLICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 600; LATTEY, *Phil. Mag.* [7] 6, 262; *C.* 1928 II, 2430. Kataphorese von Wasser und wäßr. Elektrolytlösungen in Benzonitril: GYEMANT, *Ph. Ch.* 102, 82. EMK der Kette Silber/Silbernitrat in Wasser/Silbernitrat in Benzonitril/Silber bei Zimmertemperatur und bei 25°: KOCH, *Soc.* 1928, 275, 526. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Benzonitril und wäßr. Lösungen verschiedener Elektrolyte: FREUNDLICH, GYEMANT, *Ph. Ch.* 100, 194.

Hemmende Wirkung auf die Autoxydation von Benzaldehyd: MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHÉ, *C. r.* 183, 688.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Bleibt bei jahrzehntelangem Aufbewahren unverändert (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* 44, 1342). Entzündungstemperatur in Luft: EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* 13, 258; *C.* 1928 II, 211. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Platin- oder Bleidioxyd-Anoden in verd. Schwefelsäure Benzoesäure, geringe Mengen Brenzcatechin, eine bei 151° schmelzende Verbindung $C_7H_5O_2N$ und andere Produkte (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 929). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung, auch in Gegenwart von Kupfer, Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* 173, 320). Benzonitril gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle in alkoh. Salzsäure (HARTUNG, *Am. Soc.* 50, 3373) oder von Palladium in Eisessig (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* 56, 2260) Benzylamin. Bei Anwendung von Platinoxyd erhält man in Eisessig viel Benzylamin und wenig Dibenzylamin, in Alkohol viel Dibenzylamin und wenig Benzylamin, in Acetanhydrid Acetylbenzylamin (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3056). Benzylamin und Dibenzylamin entstehen ferner in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen bei der Hydrierung in Gegenwart von Kupfer bei 150—210°, neben nicht isoliertem Benzaldimid (KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 333; *C.* 1928 I, 2370), in Gegenwart von Nickel-Bimsstein bei ca. 175° und 10—11 mm Druck (GRIGNARD, ESCOURROT, FARGIER, *Bl.* [4] 49 [1930], 525; vgl. MIGNONAC, *A. ch.* [11] 2 [1934], 246), in Gegenwart von Nickel in wäßr. Alkohol+Essigester, neben Benzaldehyd (RUPE, HODEL, *Helv.* 6, 868) sowie in Gegenwart von Nickel in Tetralin, Dekalin, Isoamylalkohol oder Isoamyläther bei 110—130° und 20 Atm.; bei Verwendung von Cyclohexanol als Lösungsmittel entsteht unter diesen Bedingungen außerdem Cyclohexyl-benzyl-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1995). Benzonitril liefert beim Behandeln mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther und Verseifen des entstandenen Benzaldimin-chlorostannats mit warmem Wasser Benzaldehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1876).

Die bei der Einw. von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder 70%iger Jodwasserstoffsäure auf Benzonitril (H 277) entstehenden Verbindungen werden nicht als Amidhalogenide $C_6H_5 \cdot CX_2 \cdot NH_2$, sondern als additionelle Verbindungen $C_6H_5 \cdot CN + 2HX$ (s. u.) angesehen (HANTZSCH, *B.* 64 [1931], 667). Zur Nitrierung (H 277) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 430; FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2231, 2237, 2238. Beim Eintropfen in unverdünnte Überchlorsäure erfolgt Explosion (HANTZSCH, *B.* 64 [1931], 670). Geht beim Leiten mit Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 754) oder beim Erhitzen mit kristallisierte Phosphorsäure auf 155—160° (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 603) in Benzoesäure über.

Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Alkohol bei 60,6° und 1,75 Atm.: KINDLER, *A.* 450, 12. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Benzonitril in Äther entstehen geringe Mengen N-Thiobenzoyl-benzamidin (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 298; *C.* 1928 I, 1765).

Die äther. Lösung färbt sich beim Behandeln mit Natrium dunkelrot und gibt bei nachfolgender Umsetzung mit Alkohol Kyaphenin (Syst. Nr. 3818) und eine grüne, ölige Verbindung C_7H_7N , deren Perchlorat $C_7H_7N + HClO_4$ in Tafeln kristallisiert (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 468, 57). Gibt mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur einen roten. in Wasser und Äther unlöslichen Niederschlag (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* 45, 775). Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid auf 250° im Rohr Benzol und Natriumcyanamid (CORNELL, *Am. Soc.* 50, 3317). Beim Behandeln mit Natriumamid oder Kaliumamid und flüssigem Ammoniak erhält man die entsprechenden Salze des Benzamidins (S. 199) (C., *Am. Soc.* 50, 3315). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und flüssigem Ammoniak im Rohr auf 175° bildet sich wenig Kaliumbenzamid (C., *Am. Soc.* 50, 3316). Mit Ammoniumchlorid und flüssigem Ammoniak bei 200° entsteht Benzamidin (C., *Am. Soc.* 50, 3317). Benzonitril gibt mit wasserfreiem Hydrazin bei wochenlangem Aufbewahren oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4026) (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] 102, 136).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methyl- oder äthylalkoholische Lösungen von Benzonitril bildet sich Methylbenzoat bzw. Äthylbenzoat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 170).

Beim Sättigen einer Lösung äquimolekularer Mengen Benzonitril und Thioessigsäure in Äther mit Chlorwasserstoff erhält man Thiobenzamid und geringere Mengen N-Thiobenzoyl-benzamidin (S. 291) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 296; *C.* 1928 I, 1764); die gleichen Produkte entstehen auch bei den analog ausgeführten Reaktionen mit Thioessigsäure-anilid, α -naphthylamid und β -naphthylamid sowie mit Thioformanilid (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 197; *C.* 1927 II, 1268). N-Thiobenzoyl-benzamidin bildet sich auch bei analoger Behandlung von Benzonitril und Thiobenzoesäure- α -naphthylamid oder β -naphthylamid (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 196; *C.* 1927 II, 1268), während man bei der Umsetzung mit Thio-p-tolylsäureamid in Äther N-[Thio-p-tolyl]-benzamidin (Syst. Nr. 941) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 286; *C.* 1928 I, 1764), bei der Umsetzung mit Thiobenzanilid α -Imino- α' -phenylimino-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1611) (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 194; *C.* 1927 II, 1268) erhält.

Benzonitril reagiert mit Methylmagnesiumbromid in Äther unter Bildung von Acetophenon und wenig 2.4.6-Triphenyl-pyridin (Syst. Nr. 3094) (ECTORS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 9, 501; *C.* 1924 I, 913). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser oder Ammoniak Benzophenonimid (BARY, *Bl. Soc. Chim. Belg.* 81, 398; *C.* 1923 III, 123; CORNELL, *Am. Soc.* 50, 3317; vgl. BIGIARI, *G.* 51 II, 326). Bei der Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man Desoxybenzoin und 3.4.5.6-Tetraphenyl-hexahydropyridazin (Syst. Nr. 3494); beim Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Ammoniak bildet sich 3.4.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (Syst. Nr. 3491) (E.).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 377.

Additionelle Verbindungen.

Verbindung mit Chlorwasserstoff $C_7H_7N + 2HCl$. Ist H 270 als Benzamidchlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH_2$ beschrieben; zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* 64 [1931], 669. — Verbindung mit Bromwasserstoff $C_7H_7N + 2HBr$. Ist H 270 als Benzamidbromid $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot NH_2$ beschrieben; zur Konstitution vgl. Ha. B. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Lösung von Benzonitril in Benzol oder Äther (Ha.). Wird durch Feuchtigkeit zersetzt. Gibt beim Aufbewahren Bromwasserstoff ab. — Verbindung mit Jodwasserstoff $C_7H_7N + 2HI$. Ist H 270 als Benzamidjodid $C_6H_5 \cdot CI_2 \cdot NH_2$ beschrieben; zur Konstitution vgl. Ha.

Verbindung mit Berylliumchlorid $2C_7H_7N + BeCl_2$. Nadeln. Löslich in trockenem Alkohol, Äther und Aceton, fast unlöslich in Benzol; löst sich in Wasser unter Zersetzung (FRICKE, RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Ch.* 146, 110). An trockener Luft beständig.

Verbindung mit Phenyl-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-ketimid-hydrochlorid $C_{22}H_{17}ON + C_7H_5N + HCl$. Rote Nadeln (aus wäbrig-alkoholischer Salzsäure) (KROLLFFELFER, A. 462, 55). Wird bei der Destillation mit Wasserdampf zersetzt. — Verbindung mit [4-Chlor-phenyl]-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-ketimid-hydrochlorid $C_{22}H_{16}ONCl + C_7H_5N + HCl$. Rotgelber Niederschlag (K., A. 462, 57).

Benzonitriloxyd $C_7H_5ON = C_6H_5 \cdot C : N : O$ (H 27, 38). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, B. 61, 1044. — An zwei Präparaten wurde gefunden D_{15}^{25} : 1,2190; n_D^{25} : 1,5895; $n_{D,56}^{25}$: 1,5969; n_D^{25} : 1,6146 und D_{15}^{25} : 1,2154; n_D^{25} : 1,5911; $n_{D,56}^{25}$: 1,5986; n_D^{25} : 1,6167 (v. AUWERS, B. 61, 1049).

o) Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und 2 Mol Ammoniak.

Benzamidin $C_7H_5N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (H 280; E I 123). B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzaldehydhydrid mit Jod in flüssigem Ammoniak bei -39° (STRAIN, Am. Soc. 49, 1564) oder mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei 210° (Str., Am. Soc. 49, 1563). Das Natriumsalz bzw. das Kaliumsalz entsteht aus Benzonitril bei der Einw. von Natriumamid oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (CORNELL, Am. Soc. 50, 3315). Beim Kochen von 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) (Syst. Nr. 4548) mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, G. 53, 820).

Das Hydrochlorid geht beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in N-Chlorbenzamidin über (ROBIN, C. r. 177, 1305). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung oder Jodstickstoff auf eine alkal. Lösung des Hydrochlorids entsteht N-Jod-benzamidin (BOUGAULT, ROBIN, C. r. 171, 39; R., C. r. 173, 1085; A. ch. [9] 16, 125). Beim Behandeln des Nitrats mit konz. Schwefelsäure, zunächst unter Kühlung, dann bei 100° , erhält man 3-Nitro-benzamidin (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, Soc. 1926, 802). Das Kaliumsalz des Benzamidins liefert beim Erhitzen mit Kaliumamid Benzol und Cyanamid (CORNELL, Am. Soc. 50, 3317). Benzamidin kondensiert sich mit 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) (E II 7, 528) in Gegenwart von Piperidin in siedendem Alkohol zu 2-Phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin; reagiert analog mit 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) (unter Bildung von 4-Methyl-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin) und mit Methylhomologen des 1-Acetyl-cyclohexanons-(2) (MITTER, BHATTACHARYA, J. indian chem. Soc. 4, 151, 156; C. 1927 II, 1703). Beim Behandeln des Carbonats mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (Kyaphenin; Syst. Nr. 3818) (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, G. 53, 821). Benzamidin gibt bei längerem Aufbewahren mit Diäthylloxalat in wäbr. Kalilauge oder beim Behandeln mit Oxalylchlorid in Äther 4.5-Dioxo-2-phenyl- Δ^1 -imidazolin (Syst. Nr. 3592) (MI., SINHA, J. indian chem. Soc. 3, 402; C. 1927 I, 1470). Kondensiert sich mit Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung zu 2-Phenyl-5-cyan-pyrimidon-(4) (Syst. Nr. 3696) (MI., PALIT, J. indian chem. Soc. 2, 62; C. 1926 I, 118). Setzt sich mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in siedender Natriumäthylat-Lösung zu 4-Oxy-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin (Syst. Nr. 3570) um; reagiert analog mit 3-Methyl- und 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (MI., BHA.). Liefert beim Aufbewahren mit der äquimolekularen Menge γ,γ -Diäthoxy-acetessigsäure-äthylester in neutraler wäbr. Lösung N-[γ,γ -Diäthoxy-acetoacetyl]-benzamidin (?) (S. 200), in alkal. Lösung 6-Oxy-4-diäthoxymethyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3593) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{22}H_{26}O_3N_4$ (Prismen aus Alkohol; schmilzt bei 106° , erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 136° ; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien) (JOHNSON, MIKESKA, Am. Soc. 42, 2352).

Salze und additionelle Verbindungen des Benzamidins. Hydrochlorid $C_7H_5N_2 + HCl + 2H_2O$ (H 282). Phosphoreszenz nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, Am. Soc. 42, 2002. — Hydrojodid $C_7H_5N_2 + HI$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich an der Luft (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, G. 53, 820). — Nitrat $C_7H_5N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 128° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, Soc. 1926, 802). — Carbonat $C_7H_5N_2 + H_2CO_3$. Blättchen. F: 95° (Zers.) (P., Z.-L.). An der Luft beständig.

Natriumsalz $NaC_7H_5N_2$. B. s. S. 198. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in flüssigem Ammoniak (CORNELL, Am. Soc. 50, 3315). — **Kaliumsalz** $KC_7H_5N_2$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in flüssigem Ammoniak (C., Am. Soc. 50, 3315). — **Kupfer(I)-salz** $CuC_7H_5N_2$. B. Beim Aufbewahren des Kupfer(II)-salzes (C., Am. Soc. 50, 3316). Krystalle. Unlöslich in flüssigem Ammoniak. — **Kupfer(II)-salz** $Cu(C_7H_5N_2)_2$. B. Aus Kupfer(II)-tetramminnitrat und Kaliumbenzamidin in flüssigem Ammoniak (C.). Krystalle. Sehr schwer löslich oder unlöslich in flüssigem Ammoniak. Wandelt sich beim Aufbewahren in das Kupfer(I)-salz um. — **Silbersalz** $AgC_7H_5N_2$. B. Durch Umsetzung von Kaliumbenzamidin mit Silbernitrat in flüssigem Ammoniak (C.). Krystalle. Sehr schwer löslich oder unlöslich in flüssigem Ammoniak.

Pikrat $C_7H_5N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 233° (STRAIN, Am. Soc. 49, 1564), 235° (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, G. 53, 820). — Verbindung mit 5-Jod-vanillin. B. Aus Vanillin und N-Jodbenzamidin in sehr schwach essigsaurer Lösung (BOUGAULT, ROBIN, C. r. 172, 454). Prismen.

F: 115° (Zers.). — Verbindung mit Jodecyan $C_7H_5N_3 + ICN$. B. Beim Behandeln von Benzamidin-hydrochlorid mit Jodecyan in alkal. Lösung (ROBIN, *C. r.* 178, 1086). Zersetzliche Nadeln. F: ca. 72° (Zers.). Unter Zersetzung schwer löslich in Benzol, leicht in Äther. Scheidet aus salzsaurer Kaliumjodid-Lösung Jod aus.

N-Methyl-benzamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : N \cdot CH_3$ (H 283). B. Salze des N-Methyl-benzamidins entstehen in mäßiger Ausbeute bei der Einw. von Methyljodid auf Benzamidin oder von Ammoniak auf N-Methyl-benzimidchlorid, besser durch Umsetzung von Benziminoäthyläther-hydrochlorid mit Methylaminhydrochlorid in Natriumäthylat-Lösung (PYMAN, *Soc.* 123, 3369). — Öl. — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid N.N-Dimethyl-benzamidin, N.N'-Dimethyl-benzamidin und N.N.N'-Trimethyl-benzamidin. — Hydrochlorid $C_8H_{10}N_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 222—223° (korr.). — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 130—132° (korr.).

N.N-Dimethyl-benzamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3)_2$. B. Neben N.N'-Dimethyl-benzamidin und N.N.N'-Trimethyl-benzamidin durch Umsetzung von N-Methyl-benzamidin mit überschüssigem Methyljodid (PYMAN, *Soc.* 123, 3370). Aus Dimethylcyanamid und Phenylmagnesiumbromid in Äther (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 12, 535; *C.* 1927 I, 888). — Öl. Kp_{11} : 118°; D_4^{20} : 1,0160 (V.). — Scheidet bei längerem Aufbewahren Benzamid ab (P.). Gibt beim Kochen mit Natronlauge Benzoesäure, Dimethylamin und Ammoniak (V.; P.). Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid in Natronlauge N.N.N'-Trimethyl-benzamidin (P.). — Hydrochloride: $C_9H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 252—253° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle. F: ca. 250° (Zers.) (V.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelgelbe Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei 122°; F: 134° (korr.) (P.).

N.N'-Dimethyl-benzamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. B. Neben N.N-Dimethyl-benzamidin und N.N.N'-Trimethyl-benzamidin beim Behandeln von N-Methyl-benzamidin mit überschüssigem Methyljodid (PYMAN, *Soc.* 123, 3370). — Tafeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus Äther). F: 80—81° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Spaltet bei der Destillation mit 10%iger Natronlauge Methylamin ab. — Hydrochlorid $C_9H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 255—256° (korr.). — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 171—172° (korr.).

N.N.N'-Trimethyl-benzamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. B. Durch Behandlung von N-Methyl-benzamidin oder von N.N-Dimethyl-benzamidin mit Methyljodid und Natronlauge (PYMAN, *Soc.* 123, 3370, 3371). — Öl. — Bei der Destillation des Hydrojodids mit 10%iger Natronlauge bilden sich Methylamin und Dimethylamin (P.). Das Nitrat gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure N.N.N'-Trimethyl-3-nitro-benzamidin (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* 1926, 803). — Hydrojodid $C_{10}H_{14}N_2 + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 258—262° (korr.) (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat $C_{10}H_{14}N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 195—196° (korr.) (F., N., P.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{14}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 138° (korr.) (P.).

N-[γ,γ -Diäthoxy- β -oxo-butryl]-benzamidin(?), N-[γ,γ -Diäthoxy-acetoacetyl]-benzamidin(?) $C_{18}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (?). B. Aus äquimolekularen Mengen Benzamidin und γ,γ -Diäthoxy-acetessigester in neutraler wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* 42, 2353). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Natronlauge. — Geht beim Schmelzen oder Behandeln mit Alkali in 6-Oxy-4-diäthoxymethyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3593) über.

N-Chlor-benzamidin, Benzchloramidin $C_7H_7N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NHCl$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NCl) \cdot NH_2$. B. Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf eine wäßr. Lösung von Benzamidin-hydrochlorid (ROBIN, *C. r.* 177, 1305). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Setzt aus schwach saurer Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit. Entwickelt beim Kochen mit sehr verdünnter Säure Chlor. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entstehen Benzoesäure, Benzamidin, Benzonitril und Kyaphenin. Reagiert nicht mit Antipyrin. — Reizt in feinverteilter Form zum Niesen.

N-Chlor-N'-acetyl-benzamidin $C_9H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NHCl$ bzw. desmotrope Form. B. Aus N-Chlor-benzamidin beim Kochen mit Acetanhydrid in Benzol (ROBIN, *C. r.* 177, 1306). — Krystalle. F: 122°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Setzt aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit.

N-Jod-benzamidin, Benzjodamidin $C_7H_7N_2I = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NHI$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NI) \cdot NH_2$. B. Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung oder Jodstickstoff auf Benzamidin in alkal. Lösung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* 171, 39; ROBIN, *C. r.* 178, 1085; *A. ch.* [9] 16, 125). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 117° (B., R.; R.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther,

Aceton, Benzol und Chloroform. — Gibt mit überschüssiger Sodalösung oder mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung Benzamidin (B., R., *C. r.* 171, 39; R., *A. ch.* [9] 16, 128). Macht aus angesäuertem Kaliumjodid-Lösung Jod frei (B., R.; R.). Gibt beim Behandeln mit verd. Säuren Jodsäure und Jod (R., *A. ch.* [9] 16, 127). Liefert bei der Einw. von Acetanhydrid in der Kälte eine Verbindung aus Benzdijodamidin und Acetanhydrid (s. u.) (B., R., *C. r.* 172, 452; R., *A. ch.* [9] 16, 133). Gibt in essigsaurer Lösung mit Thymol 4-Jod-thymol, mit Vanillin 5-Jod-vanillin, mit Antipyrin 4-Jod-antipyrin; bei der Umsetzung mit Vanillin in sehr schwach essigsaurer Lösung erhält man eine additionelle Verbindung aus Benzamidin und 5-Jod-vanillin (S. 199) (B., R., *C. r.* 172, 453, 454; R., *A. ch.* [9] 16, 130).

Benzdijodamidin $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{I}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NI}) \cdot \text{NHI}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NI}_2$. — Verbindung mit Acetanhydrid $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{I}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. B. Beim Behandeln von Benzjodamidin mit Acetanhydrid unter Kühlung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* 172, 452; ROBIN, *A. ch.* [9] 16, 133). Gelbe Krystalle. F: 135° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Alkohol unter Bildung von Jodoform. Wird durch Wasser in Jod, Benzamidinacetat und Benzamidinjodat zerlegt (B., R.; R.). Bei der Einw. von saurer Kaliumjodid-Lösung scheidet sich Jod ab (R.). Gibt beim Behandeln mit Sodalösung Benzjodamidin; mit überschüssiger Natronlauge entstehen Benzamidin, Essigsäure, Jodid und Jodat. Führt Antipyrin in 4-Jod-antipyrin über (R.). [DELITZSCH]

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydroxylamin.

a) Derivate des O-Benzoyl-hydroxylamins.

N.N-Diäthyl-O-benzoyl-hydroxylamin $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Aus Di-benzoylperoxyd und Diäthylamin in Äther bei Zimmertemperatur (GAMBARJAN, *B.* 58, 1777). — Öl. — Liefert beim Kochen mit Zink und Eisessig + Methanol Diäthylamin und Benzoesäure. — $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln (aus Essigester), Säulen (aus Methanol). F: 134°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Essigester.

N.N-Diisobutyl-O-benzoyl-hydroxylamin $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$. B. Aus Dibenzoylperoxyd und Diisobutylamin in Äther bei Zimmertemperatur (GAMBARJAN, *B.* 58, 1778). — Öl. — $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln (aus Essigester). F: 123°.

N.N-Bis-[β -benzoyloxy-äthyl]-O-benzoyl-hydroxylamin $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. B. Aus N.N-Bis-[β -oxy-äthyl]-hydroxylamin (E II 4, 956) und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, BURNS, *Am. Soc.* 47, 2971). — Dicke Flüssigkeit.

Benzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-oxims, Benzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexanoxims-(3) $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ (H 287). F: 91—92° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* 119, 273).

Benzoat des cis-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxims $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH}_2$. B. Durch Behandlung von cis-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* 59, 2009). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79°.

Benzoat des dl-trans-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxims $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH}_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, HAENSEL, *B.* 59, 2009). — Öl.

Benzoat des dl-Menthon-oxims $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (E I 124). B. Aus dl-Menthon-oxim und Benzoylchlorid in Pyridin (READ, COOK, *Soc.* 127, 2787). — Tafeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 72—73°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Benzoat des dl-Isomenthon-oxims $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (READ, COOK, *Soc.* 127, 2786). — Prismen (aus Petroläther). F: 55,5°. Leicht löslich in Petroläther.

Benzoat des dl-Piperiton- α -oxims $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. B. Aus dl-Piperiton- α -oxim und Benzoylchlorid in Äther, Pyridin oder Natronlauge (READ, SMITH, BENTIVOGLIO, *Soc.* 121, 592). — Öl. — Wird durch Chlorwasserstoff in Benzol unter Bildung von Benzoesäure verseift.

Benzoat des [d-Fenchon]- α -oxims $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_{16}$. F: 79° (DELÉPINE, *Bl.* [4] 85, 1334). $[\alpha]_D^{20} : +29^\circ$.

Benzoat des [d-Fenchon]- β -oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{16}$. Prismen (aus Alkohol). F: 123° (DELEPINE, Bl. [4] 35, 1334). $[\alpha]_D: +120^\circ$.

Benzoat des [l-Fenchon]- α -oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{16}$. F: 79° (DELEPINE, Bl. [4] 35, 1334). $[\alpha]_D: -29^\circ$.

Benzoat des [l-Fenchon]- β -oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{16}$. Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 123° (DELEPINE, Bl. [4] 35, 1334). $[\alpha]_D: -120^\circ$.

Benzoat des dl-Fenchon- α -oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{16}$. F: 77° (DELEPINE, Bl. [4] 35, 1334).

Benzoat des dl-Fenchon- β -oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_{10}H_{16}$. F: 111,5° (DELEPINE, Bl. [4] 35, 1334).

α -Benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl- α -benzaldoxim $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (H 289; E I 124). B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf α - oder β -Benzaldoxim in kalter 2n-Natronlauge oder auf β -Benzaldoxim in Pyridin bei 0° (BRADY, McHUGH, Soc. 127, 2421). Neben anderen Produkten bei der Behandlung von α -Benzaldoxim mit Stickoxyden in Äther (CIUSA, PARISI, G. 53, 668). — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge α -Benzaldoxim (B., McH.). Wird durch Chlorwasserstoff in Benzonitril und Benzoesäure zerlegt (MINUNNI, G. 58, 513).

2-Nitro- α -benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-2-nitro- α -benzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2-Nitro- α -benzaldoxim oder auf 2-Nitro- β -benzaldoxim in kalter 2n-Natronlauge (BRADY, McHUGH, Soc. 127, 2420, 2421; vgl. v. AUWERS, B. 57, 1730). — Grünliche Tafeln (aus Alkohol), F: 112° (B., McH.). Blättchen (aus Alkohol), F: 120—121° (v. AU.). — Wird durch 2n-Natronlauge bei Zimmertemperatur zu 2-Nitro- α -benzaldoxim hydrolysiert, beim Erwärmen zersetzt (B., McH.).

3-Nitro- α -benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-3-nitro- α -benzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 289). B. Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, McHUGH, Soc. 127, 2421; CIUSA, PARISI, G. 53, 670). — F: 172—173° (C., P.). — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge 3-Nitro- α -benzaldoxim (B., McH.).

4-Nitro- α -benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-4-nitro- α -benzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (BRADY, McHUGH, Soc. 127, 2420, 2421; NEBER, HARTUNG, RUOPP, B. 58, 1239). — Grünliche Tafeln (aus Aceton) oder gelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). F: 193° (N., H., R.), 196° (B., McH.). — Gibt bei kurzem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt und folgendem $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 140—145° Benzoesäure und 4-Nitro-benzonitril (N., H., R.). Liefert bei der Hydrolyse mit Natronlauge 4-Nitro- α -benzaldoxim (B., McH.).

α -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim-benzoat, Benzoat des α -2-Nitro-phenylacetoxims $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus α -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (NEBER, HARTUNG, RUOPP, B. 58, 1242). — Nadeln (aus Methanol). F: 123°. — Gibt beim Aufbewahren mit alkoh. Ammoniak β -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim und geringere Mengen α -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim.

β -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim-benzoat, Benzoat des β -2-Nitro-phenylacetoxims $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus β -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (NEBER, HARTUNG, RUOPP, B. 58, 1242). — Krystalle (aus Methanol). F: 74°. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Ammoniak ausschließlich β -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim.

α -Zimtalldoxim-benzoat, O-Benzoyl- α -zimtalldoxim $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (H 290 als Benzoat des Zimt-syn-alldoxims bezeichnet). B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf β -Zimtalldoxim oder auf das bei der Umsetzung von Zimtaldehyd mit Hydroxylaminhydrochlorid erhaltene Gemisch von α - und β -Zimtalldoxim in 2n-Natronlauge (BRADY, THOMAS, Soc. 121, 2104). — F: 122°. — Liefert bei der Einw. von Natronlauge α -Zimtalldoxim.

Methylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methylglyoxim-dibenzoat $C_{17}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (AVOGADRO, VIANELLO, G. 56, 733, 733 Anm. 8; vgl. PONZIO, G. 51 II, 216). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Petroläther und Wasser (P.).

Diacetyl-bis-oximbenzoat, Dimethylglyoxim-dibenzoat $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 291). Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (PONZIO, G. 51 II, 219). Fast unlöslich in heißem Ligroin und in Äther, sehr schwer löslich in Aceton, schwer in heißem Alkohol und Benzol.

Methyläthylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methyläthylglyoxim-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_2H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Methyläthylglyoxim und Benzoylchlorid in

Pyridin (PONZIO, *G.* 51 II, 220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, schwer in Aceton und Benzol, löslich in Chloroform.

Methylpropylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methylpropylglyoxim-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3 \cdot C_2H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (PONZIO, *G.* 51 II, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

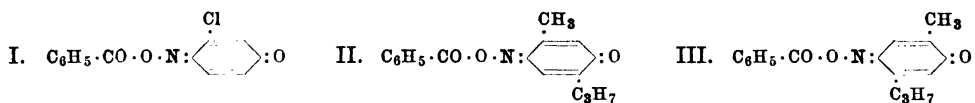
Methylisopropylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methylisopropylglyoxim-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (PONZIO, *G.* 51 II, 223). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 112—113°.

Cyclohexandion-(1.2)-bis-oximbenzoat $C_{20}H_{18}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. Schmilzt unter Zersetzung gegen 170° (WALLACH, *A.* 487, 175).

1-Methyl-cyclohexandion-(3.4)-bis-oximbenzoat $C_{21}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (E I 125). Schmilzt unter Zersetzung gegen 170° (WALLACH, *A.* 487, 182).

Dibenzoat des [d-Campher]-chinon-β-dioxims $C_{24}H_{24}O_4N_2 = C_8H_{14} \begin{matrix} C : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ C : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (H 292). F: 188—188,5° (BURGESS, *Soc.* 125, 2375).

2-Chlor-p-chinon-oximbenzoat-(1) $C_{13}H_8O_3NCl$, Formel I. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf beide Formen des 2-Chlor-p-chinon-oxims-(1) (E II 7, 579) in Sodalösung (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* 1929, 1556). — Goldbraune Prismen (aus Petroläther + Chloroform). F: 189,5°.



Thymochinon-oximbenzoat-(1) $C_{17}H_{17}O_3N$, Formel II. Krystalle (aus Heptan). F: 109,5° bis 110,5° (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 214; *C.* 1921 III, 595). Leicht löslich in Heptan und Alkohol; die alkoh. Lösung ist dunkelorange (SH.). — Wird durch Behandeln mit Alkalilauge (SH.) oder mit Methylamin in Heptan bei 100° (HIXON, *Am. Soc.* 45, 2337) wieder in Thymochinon-oxim-(1) übergeführt. Reagiert nicht mit Hydroxylamin (SH.). — Nitrat $C_{17}H_{17}O_3N + 3HNO_3$ (?). F: 53° (H.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam, beim Behandeln mit Wasser rasch.

Thymochinon-oximbenzoat-(4) $C_{17}H_{17}O_3N$, Formel III. B. Aus dem Natriumsalz des Thymochinon-oxims-(4) und Benzoylchlorid (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 215; *C.* 1921 III, 535). — Gelbe Prismen (aus Heptan). F: 87° (SH.). Die Lösung in Alkohol ist orange bis braun und riecht nach Äthylbenzoat (SH.). — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge (SH.) oder mit Methylamin in Heptan bei 100° (HIXON, *Am. Soc.* 45, 2337) Thymochinon-oxim-(4). Gibt in Heptanlösung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat Thymochinon-oxim-(1)-oximbenzoat-(4) (SH.). — Nitrat $C_{17}H_{17}O_3N + 2HNO_3$. F: 65° (H.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam, beim Behandeln mit Wasser rasch.

Thymochinon-oxim-(1)-oximbenzoat-(4) $C_{17}H_{18}O_3N_2$, Formel IV. B. Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat auf Thymochinon-oximbenzoat-(4) in Heptan (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 218; *C.* 1921 III, 535). — Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 110°, schmilzt unter Braunfärbung bei 137°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Thymochinon-bis-oximbenzoat $C_{24}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_2(CH_3)(C_3H_7) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Thymochinondioxim nach SCHOTTEN-BAUMANN (HIXON, *Am. Soc.* 45, 2340). — Nadeln (aus Benzol). Verfärbt sich bei 170°; F: 199—200°. Unlöslich in Alkohol und Äther. — Wird durch kalte alkoholische Natronlauge rasch verseift.

Dibenzoat des β-Phenylglyoxims $C_{22}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus β-Phenylglyoxim (E II 7, 602) und Benzoylchlorid in Pyridin (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 316). — Nadeln (aus Aceton). F: 150°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, schwer in Äther und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge β-Phenylglyoxim.

Dibenzoat des β-[4-Chlor-phenylglyoxims] $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C(C_6H_4Cl) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus β-[4-Chlor-phenylglyoxim] (E II 7, 604) und Benzoylchlorid

in Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 53, 707). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Alkohol und kaltem Äther, löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge β -[4-Chlorphenylglyoxim].

2-Methyloximino-1-benzoyloximino-1-phenyl-propan, Benzoat des bei 99° schmelzenden β -Methylphenylglyoxim-O-monomethyläthers (vgl. E II 7, 609) $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113—114° (AVOGADRO, TAVOLA, *G.* 55, 328). Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

Methylphenylglyoxal-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 120°, Dibenzoat des α -Methylphenylglyoxims $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α -Methylphenylglyoxim (E II 7, 609) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 54, 549). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (A.; PONZIO, *B.* 61, 1321; *G.* 58, 335). Schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Äther, löslich in Aceton, Benzol und Chloroform (A.). — Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht α -Methylphenylglyoxim (A.).

Methylphenylglyoxal-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 171°, Dibenzoat des β -Methylphenylglyoxims $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β -Methylphenylglyoxim (E II 7, 609) und Benzoylchlorid in Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 54, 547). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht β -Methylphenylglyoxim.

Dibenzoat des β -p-Tolyglyoxims $C_{26}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 170° (AVOGADRO, *G.* 53, 703). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge unter Rückbildung von β -p-Tolyglyoxim zerlegt.

Dibenzoat des β -[Methyl-o-tolyl-glyoxims] $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 144° (PONZIO, BERNARDI, *G.* 53, 814). Leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin, löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther.

Dibenzoat des β -[Methyl-p-tolyl-glyoxims] $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5—149,5° (PONZIO, BERNARDI, *G.* 53, 815). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton.

Benzil-mono-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 96°, Benzoat des α -Benzilmonoxims, O-Benzoyl- α -benzilmonoxim $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Diese Konstitution kommt der H 9, 274 als Benzoesäure-[N-benzoyl-benzimidazsäure]-anhydrid beschriebenen Verbindung zu (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 277). — *B.* Aus α -Benzilmonoxim beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (M., *B.* 54, 3208, 3212; M., L., *B.* 57, 280), beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid auf 70—80° (M., L., *B.* 57, 280) und bei der Einw. von Benzolsulfochlorid in Pyridin, neben anderen Produkten (WERNER, FIGUET, *B.* 37 [1904], 4304; vgl. M., L., *B.* 57, 277). — Prismen (aus Eisessig), Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (W., P.), 95—96° (M.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig bei Zimmertemperatur Desoxybenzoin; bei Siedetemperatur entsteht daneben Imabenzil (Syst. Nr. 3546; vgl. E II 7, 677) (M., L.). Läßt sich durch Kochen mit Eisessig nicht in die β -Verbindung umwandeln (M.). Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung Benzonitril und Benzoesäure (M.).

Benzil-mono-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 138°, Benzoat des β -Benzilmonoxims, O-Benzoyl- β -benzilmonoxim $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 295). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Ozon auf Triphenylisoxazol in Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzung des Ozonids mit Wasser (MEISENHEIMER, *B.* 54, 3211). Aus 5 g β -Benzilmonoxim und 3 cm³ Benzoylchlorid in 25 cm³ Pyridin bei 0° (M., *B.* 54, 3212). — Krystalle (aus Methanol). F: 137,5—138,5°. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Methanol. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge unter Kühlung β -Benzilmonoxim und Benzoesäure.

Benzil-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 220°, Dibenzoat des α -Benzildioxims, O,O-Dibenzoyl- α -benzildioxim $C_{26}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α -Benzildioxim und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 279). — Nadeln (aus Aceton oder Alkohol). F: 220°. Sehr schwer löslich. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Natronlauge unter teilweiser Zersetzung α -Benzil-dioxim und Benzoesäure.

Benzil-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 157—158°, Dibenzoat des β -Benzildioxims, O,O-Dibenzoyl- β -benzildioxim $C_{26}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

B. Analog der vorangehenden Verbindung (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 279). — Krystalle (aus Aceton, Alkohol oder Äther). F: 157—158°. Ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das Dibenzoat des α -Benzildioxims.

Benzil-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 135°, Dibenzoat des γ -Benzildioxims, O.O-Dibenzoyl- γ -benzildioxim $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 279). — Schuppen (aus Alkohol). F: 135°. — Gibt beim Behandeln mit 15%iger Natronlauge bei Zimmer-temperatur 3.4-Diphenyl-furazan.

Benzoat des α -[2-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Methanol). F: 110° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 220). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Methanol, Äther und Petrol-äther. — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge o-Tolunitril und Benzoe-säure.

Benzoat des α -[2-Methyl-benzil-7'-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 87—88° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 203, 224). Sehr schwer löslich in Petroläther, leicht in warmem Äther, Alkohol und Ligroin, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Verseifen Benzoesäure, o-Toluylsäure und Benzonitril.

Benzoat des β -[2-Methyl-benzil-7'-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylierung von β -[2-Methyl-benzil-7'-oxim] (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 225). Bei der Ozonspaltung von 3.5-Diphenyl-4-o-tolyl-isoxazol in Tetrachlorkohlenstoff, neben anderen Produkten (MEI., Mitarb., *A.* 468, 231). — Krystalle (aus Methanol). F: 129°. — Liefert beim Verseifen β -[2-Methyl-benzil-7'-oxim] und Benzoesäure (MEI., Mitarb., *A.* 468, 203, 225).

Dibenzoat des α -[2-Methyl-benzildioxims] $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 222). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Methanol und Äther, schwer in Petroläther und Ligroin. — Wird beim Erwärmen mit 15%iger Natronlauge in α -[2-Methyl-benzildioxim] und Benzoesäure gespalten.

Dibenzoat des γ -[2-Methyl-benzildioxims] $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 127—128° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 227). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Alkohol, Ligroin und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 15%iger Natronlauge 3-Phenyl-4-o-tolyl-furazan und Benzoe-säure (MEI., Mitarb., *A.* 468, 211, 228).

Dibenzoat des δ -[2-Methyl-benzildioxims] $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Benzoylieren von δ -[2-Methyl-benzildioxim], neben etwas Dibenzoat des α -[2-Methyl-benzildioxims] (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 233). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113°. — Liefert beim Verseifen 3-Phenyl-4-o-tolyl-furazan und Benzoe-säure.

Benzoat des β -[3-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 236). Ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Verseifen das Oxim zurück.

Benzoat des α -[3-Methyl-benzil-7'-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 246). — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Benzonitril, Benzoesäure, m-Toluylsäure und Spuren Oxim (MEI., Mitarb., *A.* 468, 213, 246).

Benzoat des β -[3-Methyl-benzil-7'-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 215, 246). — Liefert beim Verseifen β -[3-Methyl-benzil-7'-oxim] zurück.

Dibenzoat des α -[3-Methyl-benzildioxims] $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (Zers.) (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 238). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Verseifen mit kalter 10%iger alkoholischer Natronlauge α -[3-Methyl-benzildioxim] zurück.

Dibenzoat des β -[3-Methyl-benzildioxims] $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Methanol). F: 141,5° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 239). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Verseifen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge β -[3-Methyl-benzildioxim] zurück.

Dibenzoat des γ -[3-Methyl-benzildioxims] $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 108—116° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 248). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad 3-Phenyl-4-m-tolyl-furazan und Benzoesäure.

Dibenzoat des δ -[3-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Plättchen (aus Methanol). F: 152° (MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 241). Leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Verseifen mit siedender 10%iger Natronlauge 3-Phenyl-4-m-tolyl-furazan, mit kalter alkoholischer Natronlauge außerdem noch δ -[3-Methyl-benzildioxim].

Benzoat des α -[4-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 118° (MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 216, 250). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Verseifen mit kalter alkoholisch-wässriger Natronlauge β -[4-Methyl-benzil-7-oxim], p-Tolunitril und Benzoesäure.

Benzoat des β -[4-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Würfel (aus Alkohol). F: 156° (MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 250). — Liefert beim Verseifen β -[4-Methyl-benzil-7-oxim] zurück.

Benzoat des β -[4-Methyl-benzil-7'-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 94° (MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 256). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Verseifen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge β -[4-Methyl-benzil-7'-oxim] und Benzoesäure zurück.

Dibenzoat des α -[4-Methyl-benzildioxims], **Dibenzoat des β -Phenyl-p-tolylglyoxims** $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 184° (unter geringer Zersetzung) (PONZIO, BERNARDI, G. 53, 817; MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 251). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin (P., B.). — Liefert beim Verseifen mit alkoholisch-wässriger Natronlauge α -[4-Methyl-benzildioxim] zurück (MEI., Mitarb.).

Dibenzoat des β -[4-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 140° (MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 252). — Liefert beim Verseifen mit Natronlauge β -[4-Methyl-benzildioxim] zurück.

Dibenzoat des γ -[4-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 137° (MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 257). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther. — Liefert beim Aufbewahren mit 15%iger Natronlauge 3-Phenyl-4-p-tolyl-furazan.

Dibenzoat des δ -[4-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 119° (MEISENHEIMER, Mitarb., A. 468, 253). — Liefert beim Aufbewahren mit Natronlauge 3-Phenyl-4-p-tolyl-furazan.

Dimethyltriketon-tris-oximbenzoat $C_{26}H_{21}O_6N_3 = CH_3 \cdot [C : (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Dimethyltriketon-trioxim und Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, RUGGERI, G. 52 I, 301). — Prismen (aus Methanol). F: 191—192°. Löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Dibenzoat des β -Methylbenzoylgyloxims $C_{24}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C : (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus β -Methylbenzoylgyloxim (E II 7, 829) und Benzoylchlorid in Natronlauge oder Pyridin (PONZIO, G. 52 II, 157). — Prismen (aus Chloroform). F: 220—221° (unter geringer Zersetzung). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3 - Oxo - 1.2 - bis - benzoyloximino - hydrinden, 2.3 - Bis - benzoyloximino - hydrindon - (1)

$C_{23}H_{14}O_6N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C - CO \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C - C_6H_4 \end{array}$. B. Aus 3-Oxo-1.2-dioximino-hydrinden und Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, PICHETTO, G. 53, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Diphenyltetraketon-tetrakis-oximbenzoat $C_{44}H_{30}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot [C : (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_4 \cdot C_6H_5$. B. Aus Diphenyltetraketon-tetraoxim und Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, RUGGERI, G. 53, 712). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 257° (Zers.) (P., R.), 263—264° (BORRINO, G. 56, 728). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther und Ligroin, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol (P., R.). — Wird durch wässrig-alkoholische Natronlauge unter Rückbildung von Diphenyltetraketon-tetraoxim verseift (P., R.).

4 - Benzoyloxy - 1.1.2.2 - tetramethyl - cyclopentanon - (3) - oximbenzoat $C_{23}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{array}{c} C : (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \\ CH_2 \quad \quad \quad C(CH_3)_2 \end{array}$. B. s. im folgenden Artikel. Entsteht ferner beim Erhitzen von 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol auf dem Dampfbad und Behandeln des erhaltenen

öliges Oxims mit Benzoylchlorid in Pyridin (SHOPPEE, *Soc.* 1928, 1669). — Öl. K_{p15} : 200° bis 215°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Natriumamalgam in Eisessig und mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan.

3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4)-oximbenzoat $C_{25}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$. B. Beim Behandeln von 3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4)-oxim mit Benzoylchlorid in Pyridin (SHOPPEE, *Soc.* 1928, 1668). Beim Erwärmen von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentan-ol-(4)-on-(3) bzw. 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentan-ol-(3)-on-(4) (E II 8, 7) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol auf dem Dampfbad und Behandeln des entstandenen Oximgemisches mit Benzoylchlorid in Pyridin, neben 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3)-oximbenzoat (SH., *Soc.* 1928, 1669). — Prismen (aus Ligroin). F: 135°.

2-Benzoyloxy-3-methyl- Δ^1 -tetrahydrobenzaldoxim-benzoat $C_{22}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C \begin{array}{c} \text{C}(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$. B. Aus dem Monoxim des 3-Methyl-1-formyl-cyclohexanons-(2) (E II 7, 534) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, BAHR, FRESE, *A.* 441, 67). — Zähflüssiges Öl.

2-Methoxy- α -benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-2-methoxy- α -benzaldoxim $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methoxy- α -benzaldoxim und Benzoylchlorid in kalter 2n-Natronlauge (BRADY, McHUGH, *Soc.* 127, 2421). — Tafeln (aus Alkohol). F: 96°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge 2-Methoxy- α -benzaldoxim zurück.

4-Methoxy- α -benzaldoxim-benzoat, α -Anisaldoxim-benzoat, O-Benzoyl- α -anisaldoxim $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 296 als Benzoat des Anis-anti-aldoxims bezeichnet). B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf α -Anisaldoxim (E II 8, 68) oder auf β -Anisaldoxim (E II 8, 69) in kalter 2n-Natronlauge (BRADY, McHUGH, *Soc.* 127, 2421). — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge α -Anisaldoxim.

Benzoat des 6-Benzoyloxy-2.4-dimethyl-acetophenon- α -oxims $C_{24}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon- α -oxim und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, JORDAN, *B.* 58, 33). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143,5—144°.

Benzoat des 6-Benzoyloxy-2.4-dimethyl-acetophenon- β -oxims $C_{24}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon- β -oxim und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, JORDAN, *B.* 58, 33). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°.

2-Methoxy- α -zimtaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-2-methoxy- α -zimtaldoxim $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf α - oder β -2-Methoxy-zimtaldoxim (BRADY, GRAYSON, *Soc.* 125, 1419). — Würfel (aus Benzol + Petroläther). F: 128°. — Wird durch heiße 2n-Natronlauge zu α -2-Methoxy-zimtaldoxim verseift.

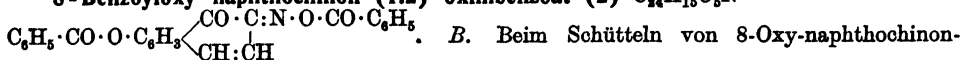
Benzoat des 7-Benzoyloxy-4-methyl-hydrindon-(1)-oxims $C_{24}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3) \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)-oxim und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* 429, 235). — Nadeln (aus Benzol). F: 186,5—187,5°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

Benzoat des 5-Methoxy-2.4-dimethyl-benzophenon- α -oxims $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136° (MEISENHEIMER, HANSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] 119, 328). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge die Ausgangsverbindung zurück.

3-Oxy-1-benzoyloximino-1.2.3-triphenyl-propan $C_{28}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II 8, 248, Z. 12 v. u.

Dibenzoat des α -Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxims $C_{24}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 157—158° (PONZIO, *B.* 61, 1325; *G.* 58, 339). Löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in heißem Ligroin.

Dibenzoat des β -Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxims $C_{24}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5° (PONZIO, BERNARDI, *G.* 53, 816). Löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

8-Benzoyloxy-naphthochinon-(1.2)-oximbenzoat-(2) $C_{24}H_{15}O_5N =$ 

(1.2)-oxim-(2) mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge, neben geringen Mengen 2-Nitroso-1.8-dibenzoyloxy-naphthalin (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* 54, 1105). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 177° (unter Schwärzung). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol mit gelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

O-Benzoyl- $[\alpha$ -4'-methoxy-benzil-7-oxim], 4-Methoxy-benzil- α_1 -monoxim-benzoat $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus α -4'-Methoxy-benzil-7-oxim beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung oder mit Benzoessäureanhydrid auf dem Wasserbad (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 286). Beim Aufbewahren einer Lösung von O-Benzoyl- $[\alpha$ -4'-methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal] (s. u.) in Eisessig (M., L., *B.* 57, 288). — Nadeln (aus Methanol). F: 137,5—138,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Methanol; ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das isomere O-Benzoyl- $[\beta$ -4'-methoxy-benzil-7-oxim]. — Zerfällt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Benzonitril, Benzoessäure und Anissäure.

O-Benzoyl- $[\beta$ -4'-methoxy-benzil-7-oxim], 4-Methoxy-benzil- β_1 -monoxim-benzoat $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf β -4'-Methoxy-benzil-7-oxim in Pyridin unter Kühlung (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 284). Aus 3.5-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff (M., L., *B.* 57, 289). — Tafeln (aus Methanol). F: 95,5—96,5°. Löslich in 3 Tln. siedendem Methanol. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge β -4'-Methoxy-benzil-7-oxim.

O-Benzoyl- $[\alpha$ -4'-methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal] $C_{24}H_{23}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus α -4'-Methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 288). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol, Aceton oder Benzol). F: 127—128° bei langsamem Erhitzen, 134° bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol, Benzol oder verd. Natronlauge α -4'-Methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal zurück. Beim Aufbewahren einer Lösung in Eisessig bildet sich O-Benzoyl- $[\alpha$ -4'-methoxy-benzil-7-oxim].

$[\alpha$ -4-Methoxy-benzildioxim]-O.O-dibenzoat, O.O-Dibenzoyl- $[\alpha$ -4-methoxy-benzildioxim], β -Phenyl-4-anisyl-glyoxim-dibenzoat $C_{26}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 162° (PONZIO, BERNARDI, *G.* 53, 817). — Löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

Benzoat der Äthylnitroisäure $C_9H_8O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_3$ (H 298). F: 131° (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 638 Anm. 11).

N-Isobutyryl-O-benzoyl-hydroxylamin, Isobutyryhydroxamsäure-benzoat $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isobutyryhydroxamsäure beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder beim Erwärmen mit Benzoessäureanhydrid auf dem Wasserbad (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 421). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. Löslich in Alkohol, Essigester und heißem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Bei der thermischen Zersetzung der Salze entstehen Isopropylisocyanat und die entsprechenden Benzoate. Das Kaliumsalz gibt beim Erwärmen mit Wasser auf 50° N.N'-Diisopropyl-harnstoff. — Natriumsalz. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Verpufft bei 75°. — Kaliumsalz. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich nicht bei langsamem Erhitzen auf 200°, verpufft beim Eintauchen in ein auf 150° erhitztes Bad; ein Präparat zersetzt sich explosionsartig, ein anderes verpuffte im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Silbersalz $AgC_{11}H_{15}O_3N$. Wird bei langsamem Erhitzen bei 180° braun; verpufft beim Erhitzen über freier Flamme.

Cyclopropancarbydroxamsäure-benzoat $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_5$. B. Aus dem Natriumsalz der Cyclopropancarbydroxamsäure und Benzoylchlorid in Wasser (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 415). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 150°. Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Die Salze geben bei der thermischen Zersetzung Cyclopropylisocyanat und die entsprechenden Benzoate, beim Erwärmen mit Wasser auf 90° N.N'-Dicyclopropyl-harnstoff. — Natriumsalz. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Verpufft bei 143°. — Kaliumsalz $KC_{11}H_{10}O_3N$. Verpufft bei 103°. — Silbersalz $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Zersetzt sich oberhalb 200°.

Oxaldihydroxamsäure-dibenzoat $C_{16}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Oxaldihydroxamsäure in

20%iger Kalilauge oder in Eisessig + Natriumacetat-Lösung (PONZIO, SISMONDI, G. 56, 712). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 165—167° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Benzol, Chloroform und Ligroin und in kaltem Alkohol und Äther, löslich in Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Benzoesäure, Kohlendioxyd und Hydroxylamin, beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Benzoesäure, Kohlendioxyd und Hydrazin.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-propylester, Carbohydroxamsäurepropylester-monobenzoat
 $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (E I 127). — Silbersalz $AgC_{11}H_{13}O_4N$ (nicht identisch mit dem E I 127 beschriebenen Salz gleicher Zusammensetzung; vgl. OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 422). Gelbe Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). Geht beim Erhitzen auf 132—133°, beim Erwärmen auf 100° im Vakuum oder beim Aufbewahren in absol. Alkohol in eine farblose Modifikation über (OE., C., *Am. Soc.* 47, 424, 426). F: 174—175°. Löslich in Chloroform und Benzol mit gelber Farbe. Beide Formen geben mit Äthyljodid N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-propylester.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-butylester, Carbohydroxamsäurebutylester-monobenzoat
 $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. B. Analog N-Benzoyloxy-carbamidsäuremethylester (E I 126) (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Öl. — Silbersalz $AgC_{12}H_{15}O_4N$. Gelbe Krystalle (aus Chloroform und Äther). F: 154°. Löslich in Chloroform und Benzol mit gelber Farbe.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-isoamylester, Carbohydroxamsäureisoamylester-monobenzoat
 $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ bzw. desmotrope Form (E I 127). — Silbersalz $AgC_{13}H_{17}O_4N$. Orangegelb; wird bei ca. 88° citronengelb (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 425). Löst sich in Chloroform und Benzol mit gelber Farbe.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-phenylester, Carbohydroxamsäurephenylester-monobenzoat
 $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. B. Beim Kochen von Carbohydroxamsäure-phenylester mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Äther (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 105,5°. — Silbersalz $AgC_{14}H_{11}O_4N$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 150—155° (Zers.). Das frisch gefällte Salz ist farblos und wird an der Luft rasch gelblich, nach Entfernen der Mutterlauge und Waschen mit Wasser wieder farblos. Löslich in siedendem Chloroform.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$ bzw. desmotrope Form. B. Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 100°. — Silbersalz. Farblos.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-[3-nitro-phenylester] $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 99°.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-o-tolyester, Carbohydroxamsäure-o-tolyester-monobenzoat
 $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 76,5°. — Das Silbersalz liefert mit Benzoylchlorid N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-o-tolyester (S. 213). — Silbersalz. Ist frisch gefällt gelb, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen farblos; wird aus der Lösung in Chloroform durch Ligroin als farblose, durch Alkohol als gelbe Modifikation gefällt. Beide Formen geben mit Äthyljodid in Äther oder Chloroform N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-o-tolyester.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-m-tolyester, Carbohydroxamsäure-m-tolyester-monobenzoat
 $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 102,5°. — Silbersalz. Farblos.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-p-tolyester, Carbohydroxamsäure-p-tolyester-monobenzoat
 $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 92°. — Silbersalz. Farblos.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-butylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäure-butylesters und Äthyljodid in Äther, Ligroin oder Chloroform unter Lichtausschluß (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Flüssigkeit. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure N-Äthyl-hydroxylamin.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-phenylester $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 45°.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-o-tolyester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — Öl. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure N-Äthyl-hydroxylamin.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-m-tolyester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot QH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — Öl.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-p-tolyester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — Öl.

Kohlensäure-äthylester-propylester-oximbenzoat $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril (E II 2, 511) mit festem Natrium-propylat in Äther um und behandelt das entstandene Kohlensäure-äthylester-propylester-imid mit Hydroxylaminhydrochlorid und mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 427). — Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). F: 151—152°.

Kohlensäure-äthylester-butylester-oximbenzoat $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 428). — Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). F: 148—149°. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure Hydroxylamin.

Kohlensäure-äthylester-isoamylester-oximbenzoat $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_3H_7$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylester-isoamylester-oxim (E I 3, 46) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 428). — Krystalle. F: 156—157°. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure Hydroxylamin.

— **Oxyacethydroxamsäure-benzoat, Glykolhydroxamsäure-benzoat** $C_9H_9O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Oxyacethydroxamsäure (E II 3, 174) und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2524). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 160,4°. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. — Das Kaliumsalz gibt beim Kochen mit Isoamylalkohol Allophansäure-isoamylester, Formaldehyd und Benzoesäure und reagiert analog mit Alkohol im Rohr bei 120°, aber nicht bei Siedetemperatur. — Kaliumsalz $KC_9H_9O_4N$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verpufft bei 125°. Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert. — Silbersalz $AgC_9H_9O_4N$.

Methoxyacethydroxamsäure-benzoat $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxyacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2525). — Krystalle (aus Essigester). F: 84,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther, unlöslich in Wasser. — Kaliumsalz $KC_{10}H_{11}O_4N$. Zersetzt sich bei 100° allmählich, bei 120° explosionsartig unter Bildung von Methoxymethylisocyanat und Benzoesäure. — Silbersalz $AgC_{10}H_{11}O_4N$. Schwärzt sich beim Erhitzen; verpufft etwas oberhalb 100°.

Äthoxyacethydroxamsäure-benzoat $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2528). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156°. Löslich in Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Das Kaliumsalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak, Alkohol, Formaldehyd und Benzoesäure. — Kaliumsalz $KC_{11}H_{13}O_4N$. Verpufft bei 115°.

β-Methoxy-propionhydroxamsäure-benzoat, β-Methoxy-propionsäure-benzoylhydroxylamid $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methoxy-propionhydroxamsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2530). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 148°. Löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Benzol. — Das Kaliumsalz liefert bei kurzem Kochen mit Wasser [β-Methoxy-äthyl]-isocyanat und Benzoesäure. — Kaliumsalz $KC_{11}H_{13}O_4N$. Verpufft bei raschem Erhitzen auf 110°.

Dibenzoat des alkalistabilen Chlorglyoxims, Dibenzoyl-chloramphiglyoxim

$C_{16}H_{11}O_4N_2Cl = \begin{array}{c} HC \text{---} CCl \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \dot{N} \quad C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \dot{N} \end{array}$. *B.* Durch allmählichen Zusatz von Pyridin zu einem Gemisch aus Chlorantiglyoxim (E II 3, 393) und Benzoylchlorid unter Kühlung (WIELAND, KITASATO, *B.* 62, 1252). — Prismen (aus Eisessig). F: 165°. Gibt mit der folgenden Verbindung Schmelzpunktsdepression.

Dibenzoat des säurestabilen Chlorglyoxims, Dibenzoyl-chlorantiglyoxim

$C_{16}H_{11}O_4N_2Cl = \begin{array}{c} HC \text{---} CCl \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \dot{N} \quad \dot{N} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Durch allmählichen Zusatz von Pyridin zu einem Gemisch aus Chlorantiglyoxim (E II 3, 393) und Benzoylchlorid unter Kühlung (WIELAND, KITASATO, *B.* 62, 1252). Durch langsame Einw. von Benzoylchlorid auf Methazonsäure (E II 1, 684) in Pyridin bei -15° (W., K.). — Prismen (aus Eisessig). F: 165°. Gibt mit der vorangehenden Verbindung Schmelzpunktsdepression. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. — Spaltet bei der Einw. von alkoh. Kalilauge schon in der Kälte das Chlor und die Benzoylgruppen ab.

α -Benzoyloximino-propionhydroxamsäure bzw. **1-Oxy-1-oximino-2-benzoyloximino-propan, α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- α -benzoat** $C_{10}H_{10}O_4N_2 = HO \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $HO \cdot N : C(OH) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dibenzoat der Verbindung $C_8H_{11}O_5N_3$ (E II 3, 406) beim Lösen in Anilin (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 643, 644). — Blättchen (aus Benzol). F: 122—123° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in heißem Äther und Ligroin. — Wird durch 10%ige Natronlauge verseift. Gibt bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid α -Benzoyloximino-propionhydroxamsäure-acetat (s. u.); reagiert analog mit Benzoylchlorid bei 100°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine kirschrote, gegen Salzsäure beständige Färbung. Gibt mit Kupferacetat in wäBr. Alkohol einen dunkelgrünen amorphen Niederschlag.

α -Benzoyloximino-propionhydroxamsäure-acetat bzw. **1-Oxy-1-acetoximino-2-benzoyloximino-propan, α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- α' -acetat- α -benzoat** $C_{12}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(OH) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- α -benzoat (s. o.) mit Acetanhydrid (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 644). — Nadeln (aus Ligroin). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer löslich in kaltem Äther, sehr schwer in kaltem Ligroin. — Wird durch wäBr. Ammoniak verseift.

1-Chlor-1-oximino-2-benzoyloximino-propan, α' -Chlor- α -methyl-glyoxim- α -benzoat $C_{10}H_9O_3N_2Cl = HO \cdot N : CCl \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α' -Chlor- α -methyl-glyoxim (E II 3, 407) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. — Beim Behandeln der äther. Lösung mit Natronlauge oder Sodalösung erhält man Diacetylfuroxan-bis-oximbenzoat. Gibt bei der Einw. von 6n-Ammoniak 1-Amino-1-oximino-2-benzoyloximino-propan. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin in Alkohol Anilinomethylglyoxim und Benzanilid.

1-Amino-1-oximino-2-benzoyloximino-propan, α' -Amino- α -methyl-glyoxim- α -benzoat $C_{10}H_{11}O_3N_3 = HO \cdot N : C(NH_2) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-1-oximino-2-benzoyloximino-propan mit 6n-Ammoniak (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Säuren in der Kälte. Gibt mit äther. Salzsäure ein in Äther unlösliches Hydrochlorid. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 100° erhält man 1-Amino-1.2-bis-benzoyloximino-propan (S. 212).

α -Oximino-propionhydroxamsäure-benzoat bzw. **1-Oxy-2-oximino-1-benzoyloximino-propan, α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- α' -benzoat** $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(OH) \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf α' -Oxy- α -methyl-glyoxim (E II 3, 405) bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (PONZIO, *G.* 56, 703; Po., DE PAOLINI, *G.* 57, 645). — Blättchen (aus Chloroform). F: 146—147° (Zers.) (Po.). Löslich in Alkohol, Aceton und Äther, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in heißem Ligroin (Po.). — Gibt bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid 1-Acetoxy-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan (s. S. 212) (Po., DE PA.). Liefert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- $\alpha\alpha'$ -dibenzoat (s. u.) (Po.). — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die bei Zusatz von Salzsäure verschwindet (Po.; Po., DE PA.). — $Cu(C_{10}H_9O_4N_2)_2$. Hellgrüne Prismen. Beständig gegen verd. Mineralsäuren in der Kälte (Po., DE PA.).

α -Benzoyloximino-propionhydroxamsäure-benzoat bzw. **1-Oxy-1.2-bis-benzoyloximino-propan, α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- $\alpha\alpha'$ -dibenzoat** $C_{17}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(OH) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α' -Oxy- α -methyl-glyoxim (E II 3, 405) oder α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- α' -benzoat (s. o.) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (PONZIO, *G.* 56, 703; Po., DE PAOLINI, *G.* 57, 644). — Prismen (aus Benzol). F: 177—178° (Zers.) (Po.; Po., DE PA.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in Aceton und Chloroform (Po.). — Wird beim Behandeln mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge oder Ammoniak wieder zu α' -Oxy- α -methyl-glyoxim verseift (Po.). Geht beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol in eine isomere Verbindung (s. u.) über (Po.).

Isomeres Dibenzoat des α' -Oxy- α -methyl-glyoxims $C_{17}H_{14}O_5N_2 = C_3H_4O_3N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (Zers.) (PONZIO, *G.* 56, 704). Löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, fast unlöslich in heißem Ligroin. — Geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100° wieder in α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- $\alpha\alpha'$ -dibenzoat über. Liefert beim Behandeln mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge Benzhydroxamsäure.

1-Acetoxy-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan, Diacetat des α' -Oxy- α -methyl-glyoxim- α' -benzoats $C_{14}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-2-oximino-1-benzoyloximino-propan bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 645). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). *F.*: 86—87°. Leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Chloroform, Aceton, Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroin.

1-Chlor-2-oxo-1-benzoyloximino-propan, α -Chlor- α -benzoyloximino-aceton, Benzoat des Brenztraubenhydroximsäurechlorids $C_{10}H_9O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α -Chlor- α -oximino-aceton (E II 3, 406) mit Benzoylchlorid auf 100° (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* 444, 119). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 113—114° (RH., SCH.-D.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Ligroin und Alkohol (RH., SCH.-D.). — Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäbr. Alkohol bei 40—50° 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan (s. u.) (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 731).

1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan, α' -Chlor- α -methyl-glyoxim- α' -benzoat $C_{10}H_9O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CCl \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Aus α -Chlor- α -benzoyloximino-aceton und Hydroxylaminhydrochlorid in wäbr. Alkohol bei 40—50° (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 731). — Nadeln. *F.*: 179°. Löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Aceton und Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Ist gegen Sodaauflösung beständig. Gibt in äther. Lösung beim Schütteln mit 50%iger Natronlauge 1-Chlor-1.2-bis-benzoyloximino-propan und α' -Oxy- α -methyl-glyoxim, beim Schütteln mit 6n-Ammoniak 1-Chlor-1.2-bis-benzoyloximino-propan und α' -Amino- α -methyl-glyoxim. Liefert mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat 1-Chlor-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan; reagiert analog mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad.

1-Chlor-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan, α' -Chlor- α -methyl-glyoxim- α -acetat- α' -benzoat $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CCl \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan mit Acetanhydrid und Natriumacetat (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 732). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 149°. Löslich in Aceton und Chloroform sowie in heißem Alkohol, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

1-Chlor-1.2-bis-benzoyloximino-propan, α' -Chlor- α -methyl-glyoxim- α,α' -dibenzoat $C_{17}H_{15}O_4N_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CCl \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 732). Neben anderen Verbindungen beim Schütteln einer äther. Lösung von 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan mit 5%iger Natronlauge oder 6n-Ammoniak (A., V.). — Blättchen (aus Toluol). *F.*: 221—222°. Löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin.

1-Amino-2-methyloximino-1-benzoyloximino-propan (?), α' -Amino- α -methyl-glyoxim- α -methyläther- α' -benzoat (?) $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(NH_2) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf α' -Amino- α -methyl-glyoxim- α -methyläther (?) (E II 3, 407) (AVOGADRO, TAVOLA, *G.* 55, 327). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 134—135°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

1-Amino-1.2-bis-benzoyloximino-propan, α' -Amino- α -methyl-glyoxim- α,α' -dibenzoat $C_{17}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(NH_2) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf α' -Amino- α -methyl-glyoxim (E II 3, 407) (PONZIO, RUGGERI, *G.* 52 I, 297). Beim Erhitzen von 1-Amino-1-oximino-2-benzoyloximino-propan (S. 211) mit Benzoylchlorid auf 100° (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 731). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 206° (P., R.; A., V.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser (P., R.). Löslich in verd. Natronlauge (P., R., *G.* 52 I, 297; 53, 302 Anm.). — Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Natronlauge und wenig Alkohol α' -Amino- α -methyl-glyoxim und das Oxim des 5-Phenyl-3-acetyl-1.2.4-oxiadiazols (P., R., *G.* 53, 302). Beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhält man das Oximbenzoat des 5-Phenyl-3-acetyl-1.2.4-oxiadiazols (P., R., *G.* 53, 302).

Benzoat des Trimethylbrenztraubenhydroximsäure-chlorids, Benzoat des Chlor-isonitroso-pinakolins $C_{13}H_{14}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CCl \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Chlor-isonitroso-pinakolin (E II 3, 439) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 110—120° (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* 444, 122). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 63—64°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

β -Chlor- α,β -bis-benzoyloximino-propionitril $C_{17}H_{10}O_4N_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : CCl \cdot C(CN) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Cyanmethazonsäure (E II 3, 410) (WIELAND, FRANK, KITASATO, *A.* 475, 47). Aus 4-aci-Nitromethyl-furazan-carbonsäure-(3) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter gelinder Kühlung (WIELAND, KITASATO, *A.* 475, 77). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 221° (W., K.).

Tetrabenzoylderivat der α -Epicyanilsäure $C_{32}H_{20}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C : (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CN) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α -Epicyanilsäure (E II 8, 501) und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (WIELAND, KITASATO, *A.* 475, 70). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 179° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, sehr schwer in kaltem Alkohol. Unlöslich in Alkalien.

b) N-Benzoyl-hydroxylamin und Derivate.

Benzhydroxamsäure, N-Benzoyl-hydroxylamin bzw. Benzhydroximsäure $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(OH) : N \cdot OH$ (H 301; E I 128). Zur Konstitution vgl. a. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 52 I, 112. — *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzaldoxim-peroxyd (E II 7, 171) mit alkoh. Kalilauge (PARISI, *G.* 54, 489). Durch Umsetzung von N-Benzoylurethan mit Hydroxylamin in Methanol bei 40—50° (PONZIO, *G.* 59, 554). Bei der Einw. von Natriumacetat auf Benzhydroximsäurechlorid in 50%iger Essigsäure (Po., *G.* 55, 319). — *Darst.* durch Umsetzung von Äthylbenzoat mit Hydroxylamin in Alkohol (H 301): BRADY, KLEIN, *Soc.* 1927, 881; in Methanol: HAUSER, RENFROW, *Org. Synth.* 19 [1939], 15; Coll. Vol. II [1943], 67; durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Hydroxylamin (vgl. H 301) in Benzol, mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in feuchtem Äther oder mit Hydroxylaminhydrochlorid und Pyridin in Benzol: JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2446, 2447. — *F.* 128—129° (PONZIO, *G.* 59, 554), 125—128° (HAUSER, RENFROW), 124° (JONES, HURD).

Liefert bei der Einw. von Bromwasser Benzoesäure (DE PAOLINI, *G.* 56, 758). Liefert mit Diazomethan Benzhydroxamsäure-methyläther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 52 I, 111). Gibt mit überschüssigem Keten in Essigester ein öliges Produkt (wahrscheinlich N-Acetyl-benzhydroxamsäure-acetat), das beim Erwärmen mit Natronlauge wieder in Benzhydroxamsäure übergeht (HURD, COCHRAN, *Am. Soc.* 45, 521). Beim Erwärmen mit Phenylisocyanat entsteht O,N-Bis-anilinoformyl-benzhydroxamsäure (Syst. Nr. 1631) (HURD, *Am. Soc.* 45, 1484).

Eisen(III)-salz $Fe(C_7H_5O_2N)_3 + 4,5H_2O$. Kupferrote Täfelchen (aus 96%igem Alkohol) oder Nadeln (aus verd. Alkohol); die Täfelchen gehen unter Wasser ziemlich rasch in die Nadeln über (WEINLAND, BAIER, *B.* 53, 685, 689). Magnetische Suszeptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] 6, 496; *C.* 1928 II, 2626. Unlöslich in Benzol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Methanol, Aceton und Chloroform (W., B.). Leicht löslich in verd. Säuren, Alkalilauge, Ammoniak, wäbr. Hydrazin und Pyridin; zersetzt sich bei der Einw. von konz. Säuren und beim Erwärmen mit Alkalilauge oder Alkalisulfid-Lösungen (W., B.). — Über Komplexsalze aus Benzhydroxamsäure, Eisenchlorid und Pyridin oder Chinolin s. Syst. Nr. 3051 und 3077.

Benzhydroxamsäure-methyläther, O-Methyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (H 302). *B.* Aus Benzhydroxamsäure und Diazomethan in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 52 I, 111). — Wird durch Salzsäure leicht verseift.

Benzhydroxamsäure-[4-nitro-benzyläther], O-[4-Nitro-benzyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form (H 302). Zur Bildung nach WERNER (*B.* 25 [1892], 44) vgl. BRADY, KLEIN, *Soc.* 1927, 881.

Benzhydroxamsäure - benzoat, O,N - Dibenzoyl - hydroxylamin, Dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (H 303; E I 128). *B.* Neben wenig Benzhydroxamsäure beim Kochen von Dibenzoyldisulfid mit methylalkoholischer Hydroxylamin-Lösung (FROMM, *A.* 447, 291). Neben anderen Produkten bei der spontanen Zersetzung von Benzaldoximperoxyd (E II 7, 171) (PARISI, *G.* 54, 486). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Stickoxyd oder von Stickoxyd und Benzil auf das Dikaliumsalz des Stilbendiols (E II 6, 988) in Benzol + Alkohol (SCHEUING, HENSLE, *A.* 440, 84, 86). Neben Benzhydroxamsäure beim Behandeln von Benzil mit 1 Mol p-Toluolsulfhydroxamsäure und 2 Mol alkoh. Kalilauge (SCH., H., *A.* 440, 87). — *F.* 160° (F.), 160—161° (P.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 175° Phenylisocyanat, Benzoesäure und Diphenylharnstoff (SCH., H., *A.* 440, 86). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,04 n-Kalilauge bei 25°: DOUGHERTY, JONES, *Am. Soc.* 46, 1537, 1538.

N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-isoamylester, Dibenzoat des Carbohydroxamsäureisoamylesters $C_{20}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ (E I 129). *F.* 65° (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 425).

N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-o-tolyester, Dibenzoat des Carbohydroxamsäure-o-tolyesters $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäure-o-tolyesters und Benzoylchlorid (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). *F.* 54,5°.

N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-p-tolyester, Dibenzoat des Carbohydroxamsäure-p-tolyesters $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther und Ligroin). *F.* 90° (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607).

N.N'-Thio-bis-benzamid, „Sulfidobisbenzamid“ $C_{14}H_{12}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2S$. B. Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid auf Benzamid in siedendem Benzol (NAIK, *Soc.* 119, 1168). — Nadeln (aus Benzol). F: 188°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Ist beständig gegen Sodalösung und Silbernitratlösung.

Benzhydroxamsäureimid bzw. **Benzamidoxim**, **Benzenylamidoxim** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot OH$ (H 304). Liefert beim Überleiten über Kupfer in Wasserstoff-Atmosphäre bei 200° Benzoesäure, Benzamid, Benzonitril und andere Produkte (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 36; C. 1926 I, 3538). Gibt beim Behandeln mit Jod in Natriumdicarbonat-Lösung 5-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-oxdiazolin (Syst. Nr. 4607) (ROBIN, *A. ch.* [9] 16, 108). Beim Verestern mit Benzolsulfochlorid in verd. Natronlauge und nachfolgenden Kochen mit Natriumazid in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht 5-Amino-1-phenyl-1,2,3,4-tetrazol (C. H. BOEHRINGER SOHN, E. P. 285080; C. 1929 II, 488; KNOLL A.-G., D. R. P. 540409; *Frdl.* 17, 2608). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung (RAIKOWA, B. 62, 1633).

Benzhydroximsäurechlorid, **Benzenylchloridoxim**, **Benzhydroxamsäurechlorid** $C_7H_6ONCl = C_6H_5 \cdot CCl \cdot N \cdot OH$ (H 316; E I 129). B. Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf α - oder β -Benzaldoxim in absol. Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (RHEINOLDT, A. 451, 164). — Krystalle (aus Ligroin). F: 49—50° (RH.), 52° (PONZIO, G. 55, 319). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin (RH.). — Liefert bei längerer Einw. von Zinn(II)-chlorid in Äther das Chlorostannat des Benzaldehyd-imids (SONN, MEYER, B. 58, 1102). Beim Behandeln mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung entsteht Benzhydroxamsäure (P.). Unreines Benzhydroximsäurechlorid liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge Diphenylfuroxan, Benzoesäure und Benzhydroxamsäure (RH., A. 451, 166). Bei der Einw. von 4-Methoxy-phenylacetylen-natrium in absol. Äther erhält man 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (WEYGAND, BAUER, A. 459, 143).

O-Benzoyl-benzhydroximsäurechlorid $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CCl \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch langsamen Zusatz von Pyridin zu einem Gemisch aus Benzhydroximsäurechlorid und Benzoylchlorid unterhalb 5° (WIELAND, KITASATO, B. 62, 1253) oder von Benzoylchlorid zu einer Lösung von aci-Phenylnitromethan (E II 5, 250) in Pyridin bei —15° (W., K., B. 62, 1252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

*Kupplungsprodukte aus Benzoesäure
und weiteren Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.*

Tribenzoylderivat der Pericyanilsäure $C_{25}H_{16}O_7N_4 =$

$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(:O) : C \begin{cases} CH : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ C(N) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{cases}$. B. Aus Pericyanilsäure (E II 3, 464) und Benzoylchlorid in Pyridin (WIELAND, KITASATO, A. 475, 66). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Wird durch wäßr. Alkalilauge ziemlich leicht unter Rückbildung von Pericyanilsäure verseift; beim Kochen mit Alkalilauge bildet sich Erythrocyanilsäure $ON \cdot C \text{ — } C \cdot CH : N \cdot OH$ (Syst. Nr. 3588).
 $HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH : N : O$

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydrazin.

Benzoesäurehydrazid, **Benzhydrazid**, **Benzoylhydrazin** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 319; E I 129). *Darst.* Durch langsamen Zusatz einer äther. Lösung von 1,2 g Benzoylchlorid zu einer Lösung von 2,5 g Hydrazinhydrat in Alkohol; Ausbeute nahezu theoretisch (NAEGELI, STEFANOWITSCH, *Helv.* 11, 636). — Beim Eintragen einer wäßr. Lösung von Benzhydrazid in eine Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak bildet sich unter Stickstoffentwicklung Benzaldehyd; verfährt man umgekehrt, so erhält man hauptsächlich Benzyliden-benzhydrazid (KALB, GROSS, B. 59, 732). — $2C_7H_8ON_2 + CuSO_4 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* 1929, 1945).

N.N'-Diisopropyl-N-benzoyl-hydrazin $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N.N'-Diisopropyl-hydrazin bei Gegenwart von Alkalilauge oder von wasserfreier Soda in Benzol (TATPALE, B. 56, 957 Anm. 10, 960; *Ж.* 54, 662; C. 1924 I, 902). — Krystalle (aus Äther). F: 44—44,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und in Alkalilauge.

Äthyliden-benzhydrazid, **Acetaldehyd-benzoylhydrazon** $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot CH_3$ (H 320). F: 157° (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 48). Sehr leicht löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

Pentadecylaldehyd-benzoylhydrazon $C_{22}H_{38}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. Schuppen (aus Alkohol). F: 87° (LANDA, *Bl.* [4] 37, 1237). Löslich in der Hitze in allen organischen Lösungsmitteln.

Acrolein-benzoylhydrazon $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175—177° (v. AUWERS, HEIMKE, A. 458, 202). Mäßig löslich in Alkohol, schwer löslich oder unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren und Alkalilaugen. — Wird durch siedende Säuren zersetzt.

Crotonaldehyd - benzoylhydrazon $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158—159° (v. AUWERS, DANIEL, J. pr. [2] 110, 258). Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Äther.

α -Brom-crotonaldehyd - benzoylhydrazon $C_{11}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CBr \cdot CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Essigester). F: 151° (v. AUWERS, DANIEL, J. pr. [2] 110, 258). — Zersetzt sich an der Luft unter Gelb- bis Braunfärbung.

Crotonaldehyd - methylbenzoylhydrazon $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$. B. Aus N-Methyl-N-benzoyl-hydrazin (H 320) und Crotonaldehyd in sehr verd. Essigsäure unter Eiskühlung (v. AUWERS, HEIMKE, A. 458, 203). — Zähes gelbliches Öl. — Färbt sich an der Luft allmählich rot.

Benzyliden - benzhydrazid, Benzaldehyd - benzoylhydrazon $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (H 321; E I 130). B. Entsteht als Hauptprodukt beim Eintragen einer Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak in eine wäßr. Lösung von Benzhydrazid (KALB, GROSS, B. 59, 732). Beim Behandeln von Benzaldehyd-semicarbazon mit Benzoylchlorid in Pyridin (FORSTER, SAVILLE, Soc. 117, 759). Beim Kochen von Benzyliden-bis-thiobenzoat (S. 289) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (BERGMANN, B. 53, 982). — F: 207—208° (korr.) (B.), 208° (F., S.).

2 - Chlor - benzaldehyd - benzoylhydrazon $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (MEISENHEIMER, SENN, B. 59, 201). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Dunkelfärbung und Bildung von 2,2'-Dichlor-benzaldazin (vgl. H 7, 234). Beim Kochen mit Kaliumjodid, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Cumol erhält man eine halogenhaltige, bei ca. 240° (Zers.) schmelzende Substanz.

3 - Nitro - benzaldehyd - benzoylhydrazon $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 321). Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 190° (AGGARWAL, DARBARI, RAY, Soc. 1929, 1945). — Wird durch Einw. von Phosphoroxychlorid in Chloroform teilweise zersetzt (A., D., R.; R., Soc. 1929, 2661).

6 - Chlor - 3 - nitro - benzaldehyd - benzoylhydrazon $C_{14}H_{10}O_3N_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 135—138° (MEISENHEIMER, SENN, B. 59, 201). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gegen Alkalilauge beständig. Liefert beim Kochen mit Kaliumjodid, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Cumol 1-Benzoyl-5-nitro-indazol.

2,6-Dinitro-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{10}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). F: 234—236° (v. AUWERS, FRESE, B. 58, 1373). Schwer löslich oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Bleibt beim Erwärmen mit alkoh. Lauge unverändert; bei längerem Erhitzen wird Benzoessäure abgespalten.

Acetophenon - benzoylhydrazon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (H 321). B. Beim Kochen von N-[β -Benzoyl-vinyl]-N'-benzoyl-hydrazin (S. 216) mit siedender alkoholischer Natronlauge (v. AUWERS, MAUSS, J. pr. [2] 117, 335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153,5—154°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Cinnamyliden - benzhydrazid, Zimtaldehyd-benzoylhydrazon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (H 321). F: 192—194° (v. AUWERS, DANIEL, J. pr. [2] 110, 259). Schwer löslich in Äther. — Läßt sich nicht in ein Pyrazolderivat umlagern.

Benzophenon-benzoylhydrazon $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ (H 322). B. Aus Benzophenon-anil und Benzhydrazid bei 100° oder in siedendem Alkohol (REDELLEN, B. 54, 3130). — F: 115,5°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwache gelbe Färbung. — Wird durch verd. Mineralsäuren in der Kälte langsam, beim Kochen rasch in Benzophenon und Benzhydrazid gespalten.

Fluorenon - benzoylhydrazon $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} \nearrow C_6H_4 \\ \searrow C_6H_4 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von Fluorenon-anil mit Benzhydrazid auf 120° (REDELLEN, B. 54, 3131). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure teilweise, durch konz. Salzsäure vollständig in Fluorenon und Benzhydrazid gespalten.

Methylglyoxal - bis - benzoylhydrazon $C_{17}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 322). B. Durch längeres Erhitzen von Isonitrosoaceton mit 2,2 Mol Benzhydrazid,

anfangs auf dem Wasserbad, später auf 115—120° (STOLLÉ, *B.* 59, 1744). Entsteht wahrscheinlich beim Behandeln von Dioxyaceton-benzoylhydrazon (s. u.) mit Säuren oder Alkalien (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* 57, 1505). — Liefert bei längerem Schütteln mit Jod, gelbem Quecksilberoxyd und Magnesiumoxyd in Äther 5-Methyl-2.3-dibenzoyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin: bei einem Versuch wurde statt dieser Verbindung 1-Benzamino-4-methyl-1.2.3-triazol erhalten (St.). Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung unter gelegentlichem Erwärmen erhält man 1-Benzamino-5-methyl-1.2.3-triazol und 1-Benzamino-4-methyl-1.2.3-triazol (St.).

Benzoylacetalddehyd - benzoylhydrazon bzw. ω - Benzoylhydrazinomethylen - acetophenon, N-[β -Benzoyl-vinyl]-N'-benzoyl-hydrazin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω -Oxymethylen-acetophenon oder ω -Benzoyloxymethylen-acetophenon und Benzhydrazid in Alkohol bzw. Alkohol + Äther (v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] 117, 320, 335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Salzsäure, löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck und beim Kochen mit Eisessig N.N'-Dibenzoylhydrazin und andere Produkte. Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge Acetophenon-benzoylhydrazon. Gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge N.N'-Dimethyl-N-[β -benzoyl-vinyl]-N'-benzoyl-hydrazin (Syst. Nr. 2079).

2-Methoxy-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln. F: 179° (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* 1929, 1945).

Anisyliden-benzhydrazid, Anisaldehyd-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln. F: 147° (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* 1929, 1944). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in absol. Alkohol N'-Benzoyl-N-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin. Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Chloroform oder Phosphoroxypentoxid in Xylol auf 130—140° oder besser beim Kochen mit isoamylalkoholischer Salzsäure 7-Methoxy-1-phenyl-phthalazin.

Dioxyaceton-benzoylhydrazon $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Aus Dioxyaceton und Benzhydrazid in 25%iger Essigsäure (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* 57, 1505: vgl. dagegen KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 49). Aus Dioxyacetonhydrazon nach SCHOTTENBAUMANN (Fl., T.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (Fl., T.). Schwer löslich in Wasser. Benzol, Äther und Essigester, leicht in Alkohol und Eisessig. — Geht beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien in Methylglyoxal-bis-benzoylhydrazon (?) über (Fl., T.).

Veratryliden-benzhydrazid, Veratrumaldehyd-benzoylhydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 176° (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* 1929, 1942). — Verhält sich gegen Natriumamalgam und gegen isoamylalkoholische Salzsäure analog Anisaldehyd-benzoylhydrazon (s. o.).

N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin, Acetyl-benzhydrazid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 324; E I 131). Liefert bei gelindem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid geringe Mengen α,β -Trichlor-äthyliden-[α -chlor-benzyliden]-hydrazin (?) (S. 219) (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 63). Gibt mit Anilin und Anilinhydrochlorid bei Wasserbadtemperatur N.N'-Dibenzoylhydrazin, bei 140° N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Benzanilid (H., *J. pr.* [2] 120, 60).

N-Chloracetyl-N'-benzoyl-hydrazin, Chloracetyl-benzhydrazid $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Benzhydrazid und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (VAN ALPHEN, *R.* 48, 417). — Krystalle (aus Wasser). F: 165°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Geht beim Erhitzen mit Aceton und Kaliumcarbonat auf 100° in 5-Oxo-2-phenyl- Δ^2 -dihydro-1.3.4-oxdiazin über.

N.N'-Diacetyl-N'-benzoyl-hydrazin, Diacetyl-benzhydrazid $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzhydrazid und siedendem Acetanhydrid (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 59). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. schwer löslich in Äther und Ligroin.

Chaulmoograsäure-benzoylhydrazid $C_{25}H_{38}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_6H_7$. *B.* Aus Chaulmoograsäure-hydrazid und Benzoylchlorid in heißem Benzol (NAEGELI, STEFANOWITSCH, *Helv.* 11, 641). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°.

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 324; E I 131). *B.* Aus Benzhydrazid und Benzoylchlorid in Benzol (BUNING, *R.* 40, 348). Beim Erhitzen von N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin mit Anilin und dessen Hydrochlorid auf dem Wasserbad (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 60). Beim Erhitzen von Semicarbazidhydrochlorid mit überschüssigem Benzamid auf 190—200° (MAZUREWITSCH, *Ж.* 61, 1592). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Azodibenzoyl in trockenem Xylol (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* 446, 48). Neben

N,N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin und analogen Verbindungen bei der Umsetzung von Azodibenzoyl mit Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Benzylmagnesiumbromid (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — *Darst.* Zur Darstellung aus Benzoylchlorid und Hydrazinsulfat in alkal. Lösung (H 325) vgl. HATT, *Org. Synth.* 16 [1936], 18; Coll. Vol. II [1943], 208. Ausbeuten an N,N'-Dibenzoylhydrazin bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Äther oder Benzol unter verschiedenen Bedingungen: NAEGELI, STEFANOWITSCH, *Helv.* 11, 636. — N,N'-Dibenzoylhydrazin existiert außer in den H 325 beschriebenen Modifikationen noch in feinen Nadeln, die beim Eindampfen einer alkoh. Lösung neben den beiden anderen Formen erhalten werden; die H 325 beschriebenen Prismen sind die beständigste Modifikation (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 217). Bei 17° lösen sich 4,7 mg in 100 cm³ Wasser (B., *J. pr.* [2] 107, 211). — Gibt bei raschem Erhitzen auf ca. 400° außer den H 325 aufgeführten Produkten auch Benzonitril und Anilin (GILBERT, *Am. Soc.* 49, 286, 289). — Pharmakologisches Verhalten: BORISSOW, *H.* 19 [1894], 505; vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379.

Salze des N,N'-Dibenzoylhydrazins: BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 218—224. Die Alkalisalze färben sich beim Erhitzen dunkler und lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe. Hydrolysegrad der Alkalisalze in Wasser: B., *J. pr.* [2] 107, 218. — $\text{LiC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. B. Aus N,N'-Dibenzoylhydrazin und Lithiumäthylat-Lösung (B.). Fast farblose Krystalle. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,80 g Li in 1 Liter (B.). — $\text{NaC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbliche Nadeln. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält 3,46 g Na in 1 Liter; Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener Natriumsalze: B., *J. pr.* [2] 107, 214, 218. — $\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. B. Aus N,N'-Dibenzoylhydrazin und Natriumpulver in siedendem Toluol (B.). Gelblich. — $\text{KC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Hellgelbe Nadeln. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält 4,47 g K in 1 Liter; Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener Kaliumsalze: B., *J. pr.* [2] 107, 215, 218. — $\text{RbC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbliche Krystalle (B.). — $\text{CsC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbliche Krystalle (B.).

$\text{CuC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. B. Aus N,N'-Dibenzoylhydrazin und Kupferacetat in Alkohol (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 223). Graugrüner Niederschlag. — $\text{AgC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelbliches Pulver (B., *J. pr.* [2] 107, 220). Löslich in Ammoniak; nimmt in Ammoniak-Atmosphäre 1 NH₃ auf.

$\text{Mg}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Pulver (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 219). — $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Feiner Niederschlag (B.). — $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Blaßgelber krystallinischer Niederschlag (B.).

$\text{ZnC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Feinpulveriger Niederschlag (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 224). — $\text{CdC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Feinpulveriger Niederschlag (B.). — Quecksilber(II)-salze: Aus dem Mononatriumsalz und Quecksilber(II)-chlorid in Wasser oder Alkohol erhält man je nach den Bedingungen die Salze $\text{Hg}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2$, $\text{ClHgC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, $\text{HgC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (vgl. H 325) (farblose Niederschläge) oder $\text{HgC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HgCl}_2$ (gelbe Nadeln; leicht löslich in Alkohol) (B., *J. pr.* [2] 107, 221, 222). Das Salz $\text{HgC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ zersetzt sich bei gelindem Erwärmen unter Bildung von N,N'-Dibenzoylhydrazin, Benzil, Quecksilber und Stickstoff. — $\text{Ti}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelblicher pulveriger Niederschlag (B., *J. pr.* [2] 107, 220). — $\text{PbC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Gelber pulveriger Niederschlag (B., *J. pr.* [2] 107, 223).

$\text{MnCl}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Feinpulveriger Niederschlag (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 224). — $\text{CoC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Scharlachrotes Pulver (B., *J. pr.* [2] 107, 223). Löst sich in Ammoniak unter Zersetzung mit gelbbrauner Farbe. — $\text{NiC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Pulver (B., *J. pr.* [2] 107, 224).

N,N'-Dimethyl-N,N'-dibenzoylhydrazin $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (H 326). *Darst.* Durch Methylierung von N,N'-Dibenzoylhydrazin mit Dimethylsulfat und Natronlauge (HATT, *Org. Synth.* 16 [1936], 19; Coll. Vol. II [1943], 209).

N-Äthyl-N,N'-dibenzoylhydrazin, N,N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (H 326). B. Aus Azodibenzoyl und Äthylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 128°.

N-Propyl-N,N'-dibenzoylhydrazin, N,N'-Dibenzoyl-propylhydrazin $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (H 326). B. Analog der vorangehenden Verbindung (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 128°.

N-Isopropyl-N,N'-dibenzoylhydrazin, N,N'-Dibenzoyl-isopropylhydrazin $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. B. Beim Behandeln von Isopropylhydrazin mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Äther (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* 44, 1560; LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* 44, 2564) oder in Benzol (TAIPALE, *Ac.* 54, 667, 669; C. 1924 I, 902). Entsteht auch bei analoger Behandlung von 2,2'-Azopropan (E II 4, 966) (T.). In geringer Menge bei der Umsetzung von Azodibenzoyl mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5° (NEI., Mitarb.; L., N., B.), 164—165° (T.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser, Äther und Petroläther (L., N., B.).

N-Methyl-N'-isopropyl-N,N'-dibenzoylhydrazin $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. B. Bei der Einw. von Dimethylsulfat und konz. Natronlauge auf N-Isopropyl-N,N'-dibenzoylhydrazin in wenig Alkohol (RAMSPERGER, *Am. Soc.* 51, 918). — Krystalle (aus verd. Alkohol, Äther oder Äther + Petroläther). F: 76,3—76,8°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad N-Methyl-N'-isopropylhydrazin.

N-Isobutyl-N,N'-dibenzoyl-hydrazin, N,N'-Dibenzoyl-isobutylhydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 326). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Isobutylhydrazinhydrochlorid, Isobutyliden-isobutylhydrazin oder Diisobutylidiimid in Gegenwart von Natriumcarbonat in Benzol (TAIPALE, *Ж.* 56, 103; *C.* 1926 I, 871). Aus Azodibenzoyl und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 347). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 169,5—170° (T.), 167° (St., R.). Löslich in Benzol, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser (T.; St., R.). Unlöslich in Sodalösung; löst sich in Natronlauge ohne Veränderung (St., R.).

N,N'-Diisobutyl-N,N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_4H_9) \cdot N(C_4H_9) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N,N'-Diisobutylhydrazin-hydrochlorid beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und wasserfreier Soda in Benzol oder durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (TAIPALE, *B.* 56, 961; *Ж.* 56, 96). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). *F:* 79—80°. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

N-Isoamyl-N,N'-dibenzoyl-hydrazin, N,N'-Dibenzoyl-isoamylhydrazin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 326). *B.* Aus Azodibenzoyl und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 347). — Krystallpulver (aus Alkohol). *F:* 138°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung. — Gibt mit Calciumhypochlorit in wäßrig-alkoholischer Lösung eine gelbe Färbung.

γ -[α,β -Dibenzoyl-hydrazino]-propylenglykol-dibenzoat $C_{31}H_{26}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ -Hydrazino-propylenglykol und Benzoylchlorid in 2n-Natronlauge (FREUDENBERG, HESS, *A.* 448, 127). — Krystalle (aus Methanol). *F:* 172—173°.

Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-tris-benzoylhydrazid $C_{28}H_{28}O_6N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-trihydrazid und Benzoylchlorid in alkoh. Natronlauge (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] 107, 186). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 236°.

1-Benzoyl-semicarbazid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 327; E I 132). *B.* Aus Acetonsemicarbazon und Benzoylchlorid in Pyridin (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 117, 759). — *F:* 222° (F., S.), 225° (GASTALDI, PRINCIVALE, *G.* 59, 756).

1-Benzoyl-thiosemicarbazid $C_8H_9ON_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von Thiosemicarbazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GAERTNER, Dissert. [Heidelberg 1924], S. 42). — Blättchen (aus Alkohol). *F:* 200° (Zers.) (G.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther (G.). Löslich in Alkalilauge und heißer verdünnter Salzsäure (G.). — Liefert beim Kochen mit Blei(II)-oxyd in Alkohol 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4548) (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] 122, 313).

4-Allyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbazid und Benzoylchlorid in Chloroform (DE, *J. indian chem. Soc.* 4, 10; *C.* 1927 II, 427). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 172°. — Beim Erwärmen mit Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht 5-Allylamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4548).

1.4-Dibenzoyl-thiosemicarbazid $C_{16}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydrazid und Benzoylisothiocyanat in Alkohol (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] 122, 312). — Tafeln und Blättchen (aus Alkohol). *F:* 176°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Blei(II)-oxyd in Alkohol 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4548). — $NH_4C_{15}H_{12}O_2N_3S$. Nadeln (aus wäßrig-alkoholischem Ammoniak). *F:* 168° (Zers.). Ziemlich schwer löslich. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich.

[d-Campher]-chinon-benzoylcyanhydrazon-(3) $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ C: N \cdot N(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

B. Aus Campherchinon-cyanhydrazon-(3) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 117, 756). — Tafeln (aus Alkohol). *F:* 155°. $[\alpha]_D + 299,6^\circ$ (Chloroform; $c = 0,8$).

Brenztraubensäure-benzoylhydrazon $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N: C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 327). Zur Bildung aus Brenztraubensäure und Benzhydrazid (H 327) vgl. KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 47. — Blättchen mit 1,5 H_2O (aus Wasser). *F:* 92°. Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und in heißem Nitrobenzol, Toluol und Alkohol, löslich in heißem Wasser, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. Löslich in wäßr. Alkalien. — Gibt mit 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol Brenztraubensäure-[4-nitro-phenylhydrazon]. Wird beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid in wäßr. Lösung nur wenig verändert.

γ -Oxo- α -benzoylhydrazono-n-valeriansäure-äthylester, Acetonoxalsäure-äthylester-mono-benzoylhydrazon $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N: C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei längerer

Einw. von Benzhydrazid auf Acetonoxalester in konzentrierter wäßrig-alkoholischer Lösung bei 40° (v. AUWERS, CAUER, *J. pr.* [2] 126, 173). — Blättchen (aus Ligroin). F: 163—164°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

Oxy-benzoylhydrazino-malonsäure-diäthylester, Benzoylhydrazino-tartronsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Oxomalonsäure-diäthylester und Benzhydrazid (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* 4, 224). — Krystalle (aus Benzol). F: 100°.

Benzyliden-[α -chlor-benzyliden]-hydrazin, Benzalbenzhydrazidchlorid $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl : N : N : CH \cdot C_6H_5$ (E I 135). *B.* Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Benzaldazin (STOLLÉ, NETZ, *B.* 55, 1300). — Liefert mit Natriumazid in siedendem Alkohol 1-Benzyliden-amino-5-phenyl-tetrazol.

[α, β -Trichlor-äthyliden]-[α -chlor-benzyliden]-hydrazin(?), Dichloracetylbenzoylhydrazindichlorid $C_6H_5N_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CCl : N : N : CCl \cdot CHCl_2$ (?). *B.* In geringer Menge bei gelindem Erwärmen von N-Acetyl-N'-benzoylhydrazin mit Phosphorpentachlorid (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 63). — Krystalle (aus Äther). F: 143°.

Bis-[α -chlor-benzyliden]-hydrazin, Dibenzhydrazidchlorid $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : N : N : CCl \cdot C_6H_5$ (H 330; E I 135). Liefert bei der Einw. von Zinn(II)-chlorid in Äther das Chlorostannat des Benzaldimins (SONN, MEYER, *B.* 58, 1103). Das Chlorostannat gibt beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (S., M., *B.* 58, 1098, 1103). Bis-[α -chlor-benzyliden]-hydrazin liefert mit Natriumazid in siedendem Methanol in Kohlendioxyd-Atmosphäre Bis-[α -azido-benzyliden]-hydrazin (s. u.), wenig Bis-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-amin und sehr geringe Mengen einer bei 105° schmelzenden Substanz; in siedendem Alkohol erhält man Bis-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-amin und geringere Mengen einer bei 172° (Zers.) schmelzenden Verbindung, die beim Kochen mit Salzsäure in Anilin und 1-Amino-5-phenyl-tetrazol gespalten wird (STOLLÉ, NETZ, *B.* 55, 1301).

*Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Diimid HN:NH
sowie Stickstoffwasserstoffsäure HN₃.*

Dibenzoyl-diimid, Azodibenzoyl $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO : N : N : CO \cdot C_6H_5$ (H 331; E I 136). Verändert sich nicht bei längerem Kochen mit Petroläther; beim Erhitzen mit Xylol bilden sich N,N'-Dibenzoyl-hydrazin und Spuren von Benzaldehyd (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* 446, 48). Beim Kochen mit Dekalin, Tetralin oder Naphthalin wurden 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol und Benzoesäureanhydrid erhalten (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 123, 83; *Z. ang. Ch.* 40, 604). Beim Erhitzen mit Dimethyl- β -naphthylamin in Äther erhält man N,N'-Dibenzoyl-hydrazin und eine Verbindung von Azodibenzoyl mit 1 Mol Dimethyl- β -naphthylamin (Syst. Nr. 1725) (DIELS, *A.* 429, 49). Liefert mit niedrigerschmelzendem Acetaldehyd-phenylhydrazon in Äther die höherschmelzende Form, mit höherschmelzendem Acetaldehyd-phenylhydrazon die niedrigerschmelzende Form des 2-Phenyl-1-äthyliden-3.4-dibenzoyl-tetrazans (BUSCH, MÜLLER, SCHWARZ, *B.* 56, 1604). Gibt mit Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther 2-Phenyl-1-benzyliden-3.4-dibenzoyl-tetrazan und geringe Mengen N,N'-Dibenzoyl-hydrazin (BU., M., SCH.). Mit Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] in Äther entsteht α -[N,N'-Dibenzoyl-hydrazino]-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (B., M., SCH.). Bei der Einw. von Acetophenon-phenylhydrazon wurde nur N,N'-Dibenzoyl-hydrazin isoliert (B., M., SCH.). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther unter teilweiser Reduktion zu N,N'-Dibenzoyl-hydrazin N,N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin; reagiert analog mit anderen Alkylmagnesiumhalogeniden und mit Phenylmagnesiumbromid (ST., R., *J. pr.* [2] 122, 346).

Benzoesäureazid, Benzoylazid, Benzazid $C_7H_5ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3$ (H 332). *B.* Aus Benzoylchlorid und Kaliumazid in wäbr. Aceton (POWELL, *Am. Soc.* 51, 2438). — Über Explosionen von Benzazid vgl. BERGEL, *Z. ang. Ch.* 40, 974. Wird durch Natriumarsenit in siedender wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung unter Stickstoffentwicklung in Natriumbenzoat und Ammoniak übergeführt (GUTMANN, *Fr.* 66, 241; *B.* 57, 1957). Beim Erhitzen mit einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol auf 100° unter Druck bildet sich Carbanilsäureazid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$ (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] 124, 297). Reagiert mit Triäthylphosphin in Äther unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Triäthylphosphin-benzoylimid (S. 220); reagiert analog mit Diäthylphenylphosphin und mit Triphenylphosphin (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* 4, 876, 878, 883). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung 1-Phenyl-3-benzoyl-triazan $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (BERTHO, *J. pr.* [2] 116, 104, 116).

Bis-[α -azido-benzyliden]-hydrazin, Dibenzhydrazidazid $C_{14}H_{10}N_8 = C_6H_5 \cdot C(N_3) : N : N : C(N_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-[α -chlor-benzyliden]-hydrazin und 2 Mol Natriumazid in siedendem Methanol in Kohlendioxyd-Atmosphäre, neben anderen Produkten (STOLLÉ, NETZ, *B.* 55, 1301). — Nach Benzonnitril riechende Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 139° (Zers.); verpufft oder detoniert beim Erhitzen über freier Flamme. Unlöslich in Wasser, schwer löslich

in Methanol und Alkohol, leichter in warmem Äther, leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und heißem Benzol. — Zersetzt sich bei 10-stdg. Kochen mit Benzol unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines schwarzbraunen, nach Benzonitril riechenden Produkts. Gibt beim Erhitzen mit Methanol auf 100° O-Methyl-N-phenyl-N'-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-isoharnstoff und reagiert analog mit siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Natriummethylatlösung bildet sich 1-Amino-5-phenyl-tetrazol. Beim Kochen mit Natriumazid in Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht Bis-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-amin.

Kupplungsprodukt aus Benzoesäure und einer Stickstoff-Phosphor-Verbindung.

Triäthylphosphin-benzoylimid $C_{13}H_{20}ONP = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : P(C_2H_5)_3$. B. Aus Triäthylphosphin und Benzazid in Äther (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* 4, 883). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62,5—63°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen auf mehr als 120° oder beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf mehr als 100° in Triäthylphosphinoxid und Benzonitril. Liefert beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen mit Wasser oder beim Versetzen mit Kalilauge, Triäthylphosphinoxid und Benzamid. [AMMERLAHN]

Substitutionsprodukte der Benzoesäure.

a) Fluor-Derivate.

2-Fluor-benzoesäure, o-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ (H 333; E I 136). F: 126° (KAILAN, ANTROPP, *M.* 52, 298). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 738,7 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 546; vgl. SWARTS, *C.* 1908 I, 1046; *R.* 27, 123). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 17°: $1,25 \cdot 10^{-3}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 38). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17°: KUHN, W. — Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAI., A., *M.* 52, 313.

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 136). E: —21,3°. $K_{p_{756}}$: 216—216,5°; $D_{22,3}^{22,3}$: 1,1452; $n_D^{22,3}$: 1,4865; $n_D^{22,3}$: 1,5018 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 60, 74). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, A. 464, 286.

3-Fluor-benzoesäure, m-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ (H 333; E I 137). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 736,2 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 546; vgl. SWARTS, *C.* 1908 I, 1047; *R.* 27, 123). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 16°: $1,4 \cdot 10^{-4}$ (aus EMK-Messungen berechnet) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 39). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17°: KUHN, W. — Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* 52, 317.

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 137). E: —33,5° (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 74). $K_{p_{757,2}}$: 208,8°. D_{21}^{21} : 1,1314. n_D^{21} : 1,4792; n_D^{21} : 1,4843; n_D^{21} : 1,4942; n_D^{21} : 1,5036.

3-Fluor-benzonitril $C_7H_4NF = C_6H_4F \cdot CN$. B. Aus 3-Fluor-anilin nach SANDMEYER (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 74). — E: —16,05°. $K_{p_{763}}$: 182,6°. D_{25}^{25} : 1,1334. n_D^{25} : 1,4978; n_D^{25} : 1,5160; n_D^{25} : 1,5276.

4-Fluor-benzoesäure, p-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ (H 333; E I 137). B. Beim Kochen von 4,4'-Difluor-diphenyl und analogen Verbindungen mit Chromsäure und etwas Vanadiumpentoxyd in Eisessig (SCHIEMANN, ROSELIUS, *B.* 62, 1813). — Darst. Man diazotiert 4-Amino-benzoesäureäthylester und versetzt unter Rühren mit eiskalter Borfluorwasserstoffsäure, trocknet das Reaktionsprodukt über konz. Schwefelsäure, erhitzt und verseift mit alkoh. Kalilauge (SCH., WINKELMÜLLER, *Org. Synth.* 13 [1933], 52; Coll. Vol. II [1943], 299). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 738,2 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 546; vgl. SWARTS, *C.* 1908 I, 1047; *R.* 27, 124). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $9,1 \cdot 10^{-5}$ (aus EMK-Messungen) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 39), bei 25°: $7,3 \cdot 10^{-6}$ (aus der Leitfähigkeit) (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7 [1921], 534). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 16°: KUHN, W. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in neutraler wäßriger Lösung entstehen Benzoesäure und Hexahydrobenzoesäure (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* 1920, 399; *C.* 1921 III, 32). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,495) auf dem Wasserbad 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure und geringe Mengen 4-Fluor-1-nitro-benzol (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 534; *C.* 1922 I, 22). Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff

bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* 52, 320. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379.

Äthylester $C_6H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 334; E I 137). $D^{25,7}_D$: 1,1038 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 60; *C.* 1923 III, 918). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1057,7 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 547; vgl. SWARTS, *C.* 1908 I, 1047; *R.* 27, 124). $n^{25,7}_D$: 1,4669; $n^{25,7}_B$: 1,4707; $n^{25,7}_P$: 1,4811; $n^{25,7}_Y$: 1,4899 (SWA.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 464, 286; *Ar.* 1929, 544.

4-Fluor-benzonitril $C_6H_4NF = C_6H_4F \cdot CN$ (E I 138). $D^{55,4}_D$: 1,1070 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 60). $n^{55,4}_D$: 1,4876; $n^{55,4}_B$: 1,4925; $n^{55,4}_P$: 1,5045; $n^{55,4}_Y$: 1,5153.

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-benzoesäure, o-Chlor-benzoesäure $C_6H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ (H 334; E I 138). *B.* Bei der Einw. von Kupferhydrid auf diazotierte Anthranilsäure in Salzsäure bei 0° (NEOGI, MITRA, *Soc.* 1928, 1332). Aus 2-Chlor-toluol beim Erhitzen mit Luft unter Druck auf 260° in Gegenwart von Sodalösung (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 325; *C.* 1921 I, 537) oder auf 285—290° in Gegenwart von Zinnvanadat (MAXTED, DUNSBY, *Soc.* 1928, 1441) und beim Erhitzen mit Brom unter allmählicher Zugabe eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (VARMA, NARAYAN, *J. indian chem. Soc.* 4, 283; *C.* 1928 I, 489). Beim Kochen von 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit verd. Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Öls mit Permanganat-Lösung (DAVIES, *Soc.* 119, 879). Neben anderen Produkten bei der Einw. von gärender Hefe auf 2-Chlor-benzaldehyd (NEUBERG, LIEBERMANN, *Bio. Z.* 121, 314). — *Darst.* durch Oxydation von 2-Chlor-toluol mit Permanganat (H 334); CLARKE, TAYLOR, *Org. Synth.* 10 [1930], 20; Coll. Vol. II [1943], 135. Bei der Darstellung aus diazotierter Anthranilsäure (H 334) arbeitet man zweckmäßig in Kohlendioxyd-Atmosphäre (ANSCHÜTZ, CLAASEN, *B.* 55, 683).

Physikalische Eigenschaften. F : 140,3° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 981), 140,2° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286), 140° (DAVIES, *Soc.* 119, 879). Molekulärwärme von fester 2-Chlor-benzoesäure zwischen 25° (39,0 cal) und dem Schmelzpunkt (54,2 cal) und von flüssiger 2-Chlor-benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (69,2 cal) und 200°: A., L., J. Schmelzwärme: 6150 cal/Mol (A., L., J.). Phosphoresciert nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003).

Löslichkeit in Wasser bei 100°: 4,02 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 403). Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 104,8° (St.). Löslichkeitsdiagramm der Systeme mit Benzol und Heptan: St., EWBANK, *Soc.* 119, 984, 988. Verteilung bei 25° zwischen Wasser und Toluol: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1958; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* 25, 221; zwischen Wasser und Chloroform: SM.; SM., WH., *J. phys. Chem.* 33, 1970; zwischen Wasser und Äther: SM., *J. phys. Chem.* 25, 620. Flockende Wirkung des 2-Chlor-benzoat-Ions auf kolloidale $Fe(OH)_3$ -Lösung: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Thermische Analyse des binären Systems mit 3-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 108,7° und 54,2% 2-Chlor-benzoesäure): JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* 32, 599; vgl. a. HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2521; des binären Systems mit 4-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 131,8° und 84,7% 2-Chlor-benzoesäure): J., J.; der ternären Systeme mit Benzoessäure und 3-Chlor-benzoesäure: H., R., *Soc.* 121, 2521, 2522; mit 3- und 4-Chlor-benzoesäure: J., J.; vgl. a. H., R., *Soc.* 121, 2521. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt: SIDGWICK, *Soc.* 117, 404. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708.

Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: Ulich, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 41. Relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* 61, 2062. Elektromotorische Kraft der Kette Silber/Silber-2-chlor-benzoat/2-Chlor-benzoesäure/Chinhydron/Platin bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 52.

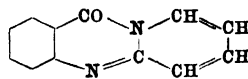
Chemisches und biochemisches Verhalten. Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in 0,1n- und 1n-Natronlauge bei 18—20°: TRONOW, GRIGORJEW, *Žt.* 61, 655, 661; *C.* 1931 II, 428. 2-Chlor-benzoesäure geht in alkal. Lösung beim Schütteln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Benzoessäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2257. Ausbeuten an 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure und 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure bei der Nitrierung (H 335) mit Salpetersäure bei —30° und 0°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* 45, 531. Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat, Natriumacetat und Kupferpulver auf 245—255° 2-Phenoxy-benzoesäure (Syst. Nr. 1059) (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2229).

Erhitzt man das Kaliumsalz mit Natriumacetat und Kupferpulver (oder Kupferacetat?) in Wasser im Rohr auf 140—150°, so erhält man Salicylsäure (R., H., B. 53, 2227, 2230). Salicylsäure entsteht ferner beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Piperidin, Natriumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol, in geringer Menge auch beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1914, 1916).

Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation Xanthon (Syst. Nr. 2467) (LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 125, 652). Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure im Ammoniak-Strom in Gegenwart von Chrompulver bildet sich Anthranilsäure (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 513; C. 1929 I, 501). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin auf 140—150° Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2,2') und andere Produkte (R., H., B. 53, 2236). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° erhält man 2-Chlor-benzotrichlorid (ANSCHÜTZ, A. 454, 99 Anm. 3).

Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* 52, 303. 2-Chlor-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 2-Chlor-phenol, Natriummethylat-Lösung und wenig Kupferpulver und folgenden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Chlor-xanthon; reagiert analog mit 3-Chlor-phenol unter Bildung von 1-Chlor-xanthon, mit 4-Chlor-phenol unter Bildung von 2-Chlor-xanthon, sowie mit Bromphenolen und Nitrophenolen (DHAR, *Soc.* 117, 1067, 1068). Liefert mit 2,5-Dichlor-phenol in methyllkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Kupferpulver bei 170° 2',5'-Dichlor-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1059) (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] 104, 95). Einw. von Kupfer(I)-rhodanid s. o.

Die zu N-Phenyl-anthranilsäure führende Umsetzung mit Anilin (vgl. H 9, 335; 14, 327) läßt sich auch durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Chrompulver bewirken (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 5, 513; C. 1929 I, 501). Analog Anilin setzt sich auch o-Phenylendiamin mit 2-Chlor-benzoesäure in Gegenwart von Kupfer in siedender wäßriger Lösung zu N,N'-o-Phenylen-dianthranilsäure um (CLEMO, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 125, 1780). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz des N-Phenyl-glycins, Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Wasser auf 130—160° N-Phenyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin (Syst. Nr. 1899) (FREUND, SCHWARZ, B. 56, 1829). Einw. von Piperidin s. oben. 2-Chlor-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-pyridin, Kaliumcarbonat und Kupferpulver auf 190—195° „2,3-Dihydro-benzchinazolon-(4)“ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3571) (SEIDE, A. 440, 316; vgl. RÄTH, A. 486 [1931], 284; BOSE, SEN, *Soc.* 1931, 2840; SEIDE, TSCHELINZEW, *Z. obšč. Chim.* 7, 2314; C. 1938 I, 601; SPÄTH, KUFFNER, B. 71 [1938], 1658).



Wird von Kaninchen und Hunden nach Eingabe in den Magen zum größeren Teil unverändert im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 556). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379.

Bestimmung neben 3- und 4-Chlor-benzoesäure durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze: HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2525.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Cl + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Benzol). F: 104,5° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Lignol. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111.

2-Chlor-benzoesäure-methylester, Methyl-[2-chlor-benzoat] $C_6H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 336). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kaliumhydroxyd in Methanol-Wasser-Gemischen bei 30°: JONES, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 123, 2697; durch Lithiumhydroxyd, Bariumhydroxyd und Tetramethylammoniumhydroxyd in Methanol-Wasser-Gemischen: J., McC., *Sc.*, *Soc.* 125, 2593.

2-Chlor-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[2-chlor-benzoat] $C_6H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 336; E I 138). D_{15}^{25} : 1,1942; n_D^{25} : 1,5204; n_D^{25} : 1,5247; n_D^{25} : 1,5369; n_D^{25} : 1,5471 (v. AUWERS, A. 422, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 70%igen und 95%igen Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, A. 464, 287; durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 15°: McC., *Sc.*, SETTLE, *Soc.* 121, 2314; bei 30°: CASHMORE, McC., *Sc.*, *Soc.* 121, 249. Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bei 50° 2,2'-Dichlor-benzpinakon (E II 6, 1035) und 2-Chlor-triphenylcarbinol (HATT, *Soc.* 1929, 1628).

2-Chlor-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester] $C_{15}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Aus 2-Chlor-benzoylchlorid und rechtsdrehendem Octanol-(2) in Pyridin (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). — Flüssigkeit. Kp_{14} : 180°. D_4^{20} : 1,0473; D_4^{20} : 1,0319; D_4^{20} : 1,0134; D_4^{20} : 0,9960.

α_D^{20} : +18,36° (unverdünnt; l = 1 dm). Rotationsdispersion zwischen 19,7° und 95,6° und 435,8 und 589,3 m μ : R., Mitarb.

2-Chlor-benzoesäure-p-tolyloester $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 2'-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon (E II 8, 199) (ROSENMUND, SCHNURR, A. 460, 86).

2-Chlor-benzoesäure - [α -brom-benzylester], Phenylbrommethyl-o-chlor-benzoat $C_{14}H_{10}O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-Chlor-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62—63°.

[2-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$ (E I 138). B. Beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Phosphorpentoxyd in Toluol (RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2161). Beim Kochen von 2 Mol Natrium-2-chlor-benzoat mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 607). — F: 79,6° (R., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin (R., P.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol und mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: R., P.

2-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ (H 336; E I 139). B. Beim Erhitzen von o-Toluolsulfochlorid mit Thionylchlorid auf 240°, neben anderen Produkten (POLLAK, RUDICH, M. 43, 217). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Chlor bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2515). — *Darst.* Durch Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit 10 Tln. Thionylchlorid (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 557). — Kp₀: 87° (N., M., SH.); Siedepunkte zwischen 11 mm (101,5°) und 26,5 mm (122°): H., RI. — Liefert bei der Hydrierung in Toluol bei 150—155° in Gegenwart von Palladium-Kieselgur und geschwefeltem Chinolin 2-Chlor-benzaldehyd (ROSENMUND, ZETZSCHE, B. 54, 436). Beim Erhitzen mit PCl_5 unter Druck auf 200° entsteht 2-Chlor-benzotrichlorid (ANSCHÜTZ, A. 454, 99). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, R. 46, 525. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665.

2-Chlor-benzoylbromid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Cl \cdot COBr$. B. Durch Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit 1 Mol Phosphorpentabromid oder besser von Natrium-2-chlor-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 608, 610). — Kp₃₇: 143—145°.

2-Chlor-benzaminoessigsäure, 2-Chlor-hippursäure $C_9H_7O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 336). B. Beim Schütteln von Glycin mit 2-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 557). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 176°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

[2-Chlor-benzoyl]-1(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Schütteln eines Gemisches von 1(—)-Asparagin (E II 4, 896) und 2-Chlor-benzoylchlorid mit Natronlauge (BERLINGOZZI, R. A. L. [6] 7, 928). — Schuppen. F: 171° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +20,5°.

2-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CN$ (H 336). B. Beim Behandeln von Salicylsäurenitril mit PCl_5 (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 173). Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Chlor-anilin mit Kalium-nickel(II)-cyanid (KORCZYŃSKI, FANDRICH, C. r. 183, 422). — F: 43—44° (K., F.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig-Schwefelsäure 2-Chlor-benzylamin; bei Anwendung von Natriumacetat statt Schwefelsäure erhält man Benzylamin (ROSENMUND, PFANKUCH, B. 56, 2261). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) erhält man 6-Chlor-3-nitro-benzonitril (S. 276) (BORSCH, B. 54, 664; BAUDET, R. 43, 708). Reagiert nicht mit Resorcin und Phloroglucin (im Gegensatz zu 3- und 4-Chlor-benzonitril) (ORRIS, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 18, 121; C. 1929 II, 1158). Läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen in siedendem Alkohol oder Methanol nicht verestern (PF., E., A.).

2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CCl \cdot N \cdot OH$ (H 337). B. Aus 2-Chlor-benzaldehyd und überschüssigem Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, A. 461, 168). — Krystalle (aus Ligroin). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

2-Chlor-benzoylhydrazin, 2-Chlor-benzhydrazid $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Aus 2-Chlor-benzoesäure-äthylester durch Kochen mit Hydrazinhydrat (KALB, GROSS, B. 59, 732). — Nadeln (aus Äther). F: 109—110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther. — Liefert beim Behandeln mit 2,4 Mol Kaliumferriocyanid und überschüssigem Ammoniak bei 28° 2-Chlor-benzaldehyd.

3-Chlor-benzoesäure, m-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ (H 337; E I 139). B. Beim Erhitzen von 3-Chlor-toluol mit Luft unter Druck auf 260° (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 325; C. 1921 I, 537).

F: 154,25° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286), 154,5° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 403; Sr., EWBANK, *Soc.* 119, 981). Molekularwärme von fester 3-Chlor-benzoesäure zwischen 25° (39,1 cal) und dem Schmelzpunkt (53,9 cal) und von flüssiger 3-Chlor-benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (64,9 cal) und 205°: A., L., J. Schmelzwärme: 5700 cal/Mol (A., L., J.). Löslichkeit in Wasser bei 100°: 0,5 g in 100 g Lösung (Sr.). Löslichkeitsdiagramm der Systeme mit Benzol und Heptan: Sr., E., *Soc.* 119, 984, 988. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 123,8° (Sl.). Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1958, 1970. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 108,7° und 46% 3-Chlor-benzoesäure) und mit 4-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 140° und 79% 3-Chlor-benzoesäure): JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* 32, 599; mit 2,5-Dichlor-benzoesäure: HOPE, RILEY, *Soc.* 123, 2472. Thermische Analyse der ternären Systeme mit Benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure: H., R., *Soc.* 121, 2521; mit 2- und 4-Chlor-benzoesäure: JOHNSTON, JONES; vgl. a. H., R., *Soc.* 121, 2521. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt: SIDGWICK, *Soc.* 117, 404. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig 3-Chlor-benzoesäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung rasch abklingendes blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 41. Relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* 61, 2062.

3-Chlor-benzoesäure geht beim Schütteln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung in Benzoesäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2257. Geschwindigkeit der Nitrierung durch Salpetersäure bei —30 und 0°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* 45, 531. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* 52, 307. — Wird von Kaninchen und Hunden nach peroraler Verabreichung zum größeren Teil unverändert im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 557). Hemmt die Wirkung von Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* 1929 I, 2543). Über physiologisches Verhalten vgl. ferner H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379. — Bestimmung neben 2- und 4-Chlor-benzoesäure durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze: HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2525.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Cl + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 144° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111.

Äthylester, Äthyl-[3-chlor-benzoat] $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 338; E I 139). $K_{p_{20-21}}$: 130—130,5° (KINDLER, *A.* 450, 17). D_4^{25} : 1,1859; n_D^{25} : 1,5180; n_D^{15} : 1,5223; n_D^{14} : 1,5345; n_D^{14} : 1,5450 (v. AUWERS, *A.* 422, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 70%igen und 95%igen Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867; durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 450, 17; *Ar.* 1929, 544.

d-Octyl-(2)-ester $C_{15}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoylchlorid und rechtsdrehendem Octanol-(2) in Pyridin (RULE, PATERSON, *Soc.* 1928, 183). — Flüssigkeit. $K_{p_{12}}$: 175°. D_4^{20} : 1,0425; D_4^{20} : 1,0272; D_4^{20} : 1,0087; D_4^{20} : 0,9912. α_D^{20} : +35,87° (unverdünnt; l = 1 dm). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 94,3° und 435,8 und 589,3 m μ : R., Mitarb.

[3-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_9O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$ (E I 139). *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-benzoesäure mit Phosphorpentoxid in Toluol (RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2161). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther), Blättchen (aus Benzol oder Toluol). F: 95,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: R., P.

3-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_5OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ (H 338; E I 139). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Chlor bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2515). — Siedepunkte zwischen 10 mm (94,5°) und 26 mm (117,5°): H., R.; $K_{p_{15}}$: 110° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 558). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665.

3-Chlor-benzoylbromid $C_7H_5OClBr = C_6H_4Cl \cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von Natrium-3-chlor-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 608). — $K_{p_{40}}$: 143—147°.

3-Chlor-benzaminoessigsäure, 3-Chlor-hippursäure $C_9H_9O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 339). *B.* Beim Schütteln von Glycin mit 3-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge

(NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 558). — Nadeln (aus Wasser). F: 143—144°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Pyridin, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Petroläther.

3-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CN$ (H 339). B. Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin durch Einw. von Kaliumcyanid und Nickel(II)-cyanid (KORCZYNSKI, FANDRICH, *C. r.* **188**, 422). — F: 40,5°.

4-Chlor-benzoesäure, p-Chlor-benzoesäure $C_6H_4O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ (H 340; E I 140). B. Aus 4-Chlor-toluol beim Erhitzen mit Luft unter Druck auf 260° in Gegenwart von Soda-lösung (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 325; *C.* **1921 I**, 537), bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Elektroden in Eisessig + verd. Salpetersäure (DUNBROOK, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* **45**, 89; *C.* **1924 II**, 2838) oder an Bleielektroden bei niedriger Stromdichte in verd. Schwefelsäure oder Aceton + verd. Schwefelsäure bei ca. 12° oder in verd. Sodalösung bei 60° (FICHTER, ADLER, *Helv.* **9**, 281, 282) sowie bei 40-tägiger Einw. von Stickstofftetroxyd (SCHAARSCHMIDT, SMOLLA, *B.* **57**, 39). Geringe Mengen entstehen auch aus 4-Chlor-toluol bei 2-jährigem Belichten einer wäßr. Suspension in Gegenwart einer Spur Jod (SILBERRAD, *Soc.* **125**, 2197). Beim Erhitzen von 4.ω.ω-Trichlor-toluol mit Wasser im Rohr auf 200° (POLLAk, RUDICH, *M.* **43**, 216). Das Kupfer(II)-salz entsteht bei der Einw. einer Lösung von 4-Chlor-benzaldehyd in Toluol auf Kupfer an der Luft bei 80° (BERNOULLI, SCHAAF, *Helv.* **5**, 729). 4-Chlor-benzoesäure entsteht neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 4-Chlor-acetophenon-Dampf mit gasförmigem Nitrosylchlorid (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 129). Aus 4-Chlor-ω-oximino-acetophenon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und beim Behandeln mit Acetanhydrid oder Thionylchlorid und Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser (BORSCHKE, *B.* **62**, 1365). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Chlorbenzol mit Bromnitromethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Mineralsäure (SHERRILL, *Am. Soc.* **46**, 2756). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) bei der Einw. von ultraviolettem Licht, neben 4-Oxy-benzoesäure (SEYEWETZ, MOUNIER, *C. r.* **186**, 955; *Bl.* [4] **43**, 838) und bei der Umsetzung mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (BRYDÓWNA, *Roczniki Chem.* **7**, 440; *C.* **1928 I**, 2820). Tritt im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von 4-Chlor-benzylecyanid auf (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **70**, 463).

Physikalische Eigenschaften. F: 239,7° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286), 241,5° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 981). Molekularwärme von fester 4-Chlor-benzoesäure zwischen 25° (40,1 cal) und dem Schmelzpunkt (58,8 cal) und von flüssiger 4-Chlor-benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (85,7 cal) und 265°: A., L., J., *Am. Soc.* **48**, 1286. Schmelzwärme: 7710 cal/Mol (A., L., J.). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser bei 18°: 0,07, bei 25°: 0,08, bei 38°: 0,13, bei 50°: 0,30; in absol. Alkohol bei 20°: 31,3 (v. d. HEIDE, FÖLLEN, *Z. Unters. Lebensm.* **53** [1927], 493, 494); in Wasser bei 100°: 0,11 (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 403); Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 15°: v. d. H., F. Löslichkeitsdiagramm der binären Systeme mit Benzol und Heptan: SL., EWBANK, *Soc.* **119**, 984, 988. Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1958, 1970. Flockende Wirkung des 4-Chlor-benzoat-Ions auf kolloidale $Fe(OH)_3$ -Lösung: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 131,8° und 15,2% 4-Chlor-benzoesäure): JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 599; mit 3-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 140,0° und 20,8% 4-Chlor-benzoesäure): J., J. Thermische Analyse des ternären Systems mit 2- und 3-Chlor-benzoesäure: J., J.; vgl. a. HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2521. Zusammensetzung und Druck des Dampfes einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SL., *Soc.* **117**, 404. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18**, 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 41.

Chemisches und biochemisches Verhalten. 4-Chlor-benzoesäure liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Eisessig + verd. Schwefelsäure an einer Platinanode bei 60—70° 4-Chlor-2-oxy-benzoesäure (FICHTER, ADLER, *Helv.* **9**, 283). Bei der Elektrolyse in 1 n-Sodalösung an einer Bleidioxyd-Anode ohne Diaphragma entsteht Benzoesäure (F., A.). Gibt beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung Benzoesäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2257. 4-Chlor-benzoesäure gibt beim Kochen mit 35%iger Kalilauge in Gegenwart von Kupfer(II)-salzen 4-Oxy-benzoesäure, Phenol und andere Produkte; die Reaktion wird durch ultraviolettes Licht beschleunigt (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1950); Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlor bei 104—105° im ultravioletten Licht in Gegenwart und Abwesenheit von Kupfer(II)-salz: R., L., T., *B.* **56**, 1954. Abspaltung von Chlor durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei Temperaturen zwischen 100° und 170°: DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1128. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart

von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* 52, 310. Beim Kochen einer wäbr. Lösung des Kaliumsalzes mit Kaliumcyanid und Kupfer(I)-cyanid in Wasserstoff-Atmosphäre unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erhält man Terephthalsäure (R., L., T., *B.* 56, 1955).

4-Chlor-benzoesäure wird von Kaninchen nach Eingabe in den Magen zum größeren Teil unverändert ausgeschieden, vom Hund teils unverändert ausgeschieden, teils in 4-Chlor-hippursäure übergeführt (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 558; ADELINE, CERECEDO, SH., *J. biol. Chem.* 70, 463). Hemmt die Wirkung von Kartoffeltyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* 1929 I, 2543). Über bactericide Wirkung von 4-Chlor-benzoesäure und Anwendung des Natriumsalzes als Konservierungsmittel (Mikrobin) vgl. NEISSER, TILLMANS, *C.* 1926 II, 2504; H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379, 380. Physiologische Wirkung: SCHÜBEL, MANGER, *Ar. Pth.* 146 [1929], 223.

Analytisches. 4-Chlor-benzoesäure gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 130° bis 140° und Behandeln der ammoniakalischen Lösung des Reaktionsprodukts mit farblosem Natriumsulfid-Lösung eine braunrote Färbung, die sich beim Aufkochen vertieft (Unterscheidung von Benzoessäure, bei der die Färbung beim Kochen verschwindet) (v. d. HEIDE, FÖLLEN, *Z. Unters. Lebensm.* 53, 488; *C.* 1927 II, 1767; vgl. dagegen WEISS, *Z. Unters. Lebensm.* 67 [1934], 84). Weitere Nachweisreaktionen: v. d. H., F. Zur Bestimmung dampft man die alkal. Lösung mit Natriumperoxyd ein, erhitzt zu schwacher Glut und bestimmt das abgespaltene Chlor gravimetrisch als Silberchlorid (v. d. H., F.). Bestimmung neben 2- und 3-Chlor-benzoesäure durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze: HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2525. Über Nachweis und Bestimmung von 4-Chlor-benzoesäure in Lebensmitteln und in pharmazeutischen Präparaten vgl. ferner A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, O. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 2. Teil [Berlin 1935], S. 1133, 1153; A. BEYTHIEN, ebenda, Bd. V [1938], S. 651; C. GRIEBEL, ebenda, Bd. IX [1942], S. 238, 297.

Salze der 4-Chlor-benzoesäure $C_6H_4O_2Cl + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 130° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Lignol. — $NaC_6H_4O_2Cl$ (H 340; E I 140). In 100 g Wasser lösen sich bei 18° 38,46 g (v. d. HEIDE, FÖLLEN, *Z. Unters. Lebensm.* 53, 495; *C.* 1927 II, 1767). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111. — $KC_6H_4O_2Cl$ (vgl. E I 140). Schuppen. Löslich in Wasser (FICHTER, ADLER, *Helv.* 9, 284). — $Cu(C_6H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 1,93 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 379). — $AgC_6H_4O_2Cl$ (H 340). Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 1,1 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Ca(C_6H_4O_2Cl)_2 + 3H_2O$ (H 340). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 7,37 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Sr(C_6H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Krystalle. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 13,42 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Ba(C_6H_4O_2Cl)_2 + H_2O$ (vgl. H 340). Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 1,1 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Zn(C_6H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Krystalle. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 6,49 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Cd(C_6H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 7,79 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Pb(C_6H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 0,78 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Mn(C_6H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 11,58 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Co(C_6H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Niederschlag. Färbt sich beim Entwässern hellviolett. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 17,20 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Ni(C_6H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Niederschlag. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 6,60 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

4-Chlor-benzoesäure-methylester, Methyl-[4-chlor-benzoat] $C_6H_4O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 340). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von 4-Chlor-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 173). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbr. Alkohol und durch wäbrig-alkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* 43, 170, 173; durch wäbrig-methylalkoholische Kalilauge (30—90% Methanol) bei 30°: JONES, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 123, 2697.

4-Chlor-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[4-chlor-benzoat] $C_6H_4O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 340; E I 140). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 4-Chlor-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 174). — Kp_{16} : 121—122° (KINDLER, A. 450, 16). D_4^{20} : 1,1873; n_D^{20} : 1,5225; n_D^{25} : 1,5270; n_D^{30} : 1,5401; n_D^{35} : 1,5515 (v. AUWERS, A. 422, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 70%igen und 95%igen Alkohol bei 30°: BLAKLEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867; durch 0,02 n-wäbrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, A. 450, 16; *Ar.* 1929, 544; durch wäbrig-alkoholische Kalilauge von verschiedenem Alkoholgehalt bei 15°: McC., Sc., SETTLE, *Soc.* 121, 2313; bei 30°: CASHMORE, McC., Sc., *Soc.* 121, 250; durch Bariumhydroxyd in wäbr. Alkohol: C., McC., Sc., *Soc.* 123, 199.

4-Chlor-benzoesäure-[1-octyl-(2)]-ester¹⁾ $C_{15}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_{12} : 177—178° (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). D_4^{20} : 1,0403; D_4^{25} : 1,0257; D_4^{30} : 1,0074; D_4^{35} :

¹⁾ Auf S. 183 des Originals als d-β-Octyl-p-chlorbenzoat bezeichnet.

0,9902. α_D^{25} : $-40,10^\circ$ ($l = 1$ dm). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen $20,5^\circ$ und $95,3^\circ$ und 435,8 bis 589,3 μ : R., Mitarb., *Soc.* 1928, 184, 185).

[1- α -Fenchyl]-[4-chlor-benzoat] $C_{17}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus Alkohol). F: $73-74^\circ$ (KENYON, PRISTON, *Soc.* 127, 1477).

4-Chlor-benzoesäure-chlormethylester $C_6H_4O_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$. B. Aus 4-Chlor-benzoylchlorid und Paraformaldehyd auf dem Wasserbad (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — Kp_{20} : $163-165^\circ$.

4-Chlor-benzoesäure - [α -brom-benzylester], Phenylbrommethyl-p-chlor-benzoat $C_{14}H_{10}O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Chlor-benzoylbromid und 1 Mol Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: $110-111^\circ$.

[4-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$ (E I 140). B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-benzoylchlorid mit dem Natriumsalz der 4-Chlor-benzoesäure (RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2161). — *Darst.* Man erwärmt 17,5 g 4-Chlor-benzoylchlorid mit 50 cm^3 (nicht besonders getrocknetem) Pyridin in lose verschlossener Flasche 5 Min. auf dem Wasserbad, gießt auf 100 g Eis und 50 cm^3 Salzsäure (D: 1,18) und wäscht den Niederschlag erst mit 15 cm^3 Methanol, dann mit 15 cm^3 Benzol; Ausbeute nach Krystallisation aus 250 cm^3 Benzol 90% der Theorie (ALLEN, Mitarb., *Org. Synth.* 26 [1946], 1). — Blättchen (aus Benzol). F: $194,8^\circ$ (R., P.), $192-193^\circ$ (A., Mitarb.). Bei 30° lösen 100 cm^3 Benzol 0,76 g; sehr schwer löslich in Petroläther, leichter in Chloroform (R., P.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60° : R., P.

Bis-[4-chlor-benzoyl]-peroxyd, 4,4'-Dichlor-dibenzoylperoxyd $C_{14}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. B. Bei der Einw. von 4-Chlor-benzoylchlorid in Aceton auf eine Mischung von 5%igem Wasserstoffperoxyd und 25%iger Natronlauge unterhalb 6° (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 292) oder auf eine Lösung von Natriumperoxyd in Eiswasser (FICHTER, ADLER, *Helv.* 9, 284). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 142° (Zers.) (F., A.). — Gegen Stoß und Reiben empfindlicher als Dibenzoylperoxyd (G., H.). Liefert bei der Explosion in einer Stahlbombe bei 180° 4,4'-Dichlor-diphenyl, wenig 4-Chlor-benzoesäure, Kohlendioxyd und andere Produkte (F., A., *Helv.* 9, 285). Bei längerem Kochen mit Benzol erhält man 4-Chlor-benzoesäure, 4-Chlor-diphenyl und harzige Produkte (G., H., *B.* 58, 292). Gibt beim Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff nicht näher beschriebene 4-Chlor-2-trichlormethyl-benzoesäure (G., D. R. P. 480362; *C.* 1929 II, 2831; *Frdl.* 16, 374).

4-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_5OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ (H 341; E I 140). B. Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in Benzoylchlorid bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* 121, 2515). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit Thionylchlorid auf 240° (POLLAK, RUDICH, *M.* 43, 216). — *Darst.* durch Erwärmen von 4-Chlor-benzoesäure mit einer Mischung von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid: GASTALDI, *G.* 51 II, 301 Anm. 1; durch Kochen von Natrium-4-chlor-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol: ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606. — F: $14-15^\circ$ (ALLEN, Mitarb., *Org. Synth.* 26 [1946], 2). Siedepunkte zwischen 10,5 ($97,5^\circ$) und 27,5 mm (119°): H., R., *Soc.* 121, 2513; Kp_{22} : $119-120^\circ$ (A., Mitarb.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0° : BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0° : NORRIS, *Ph. Ch.* 180, 665; mit Isopropylalkohol bei 25° : N., GREGORY, *Am. Soc.* 50, 1814.

4-Chlor-benzoylbromid $C_7H_5OClBr = C_6H_4Cl \cdot COBr$. B. Aus dem Natriumsalz der 4-Chlor-benzoesäure durch Kochen mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 608). — Kp_{27} : $141-143^\circ$.

4-Chlor-benzamid $C_7H_5ONCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH_2$ (H 341). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei $35-40^\circ$ bei hoher Stromdichte 4-Chlor-benzylamin (KINDLER, *Ar.* 1927, 402).

4-Chlor-benzaminoessigsäure, 4-Chlor-hippursäure $C_9H_7O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 341). B. Findet sich im Harn von Hunden nach Verfüterung von 4-Chlor-benzoesäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 558; ADELIN, CERECEDO, SH., *J. biol. Chem.* 70, 463). Beim Behandeln von Glycin mit 4-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge (N., M., SH., *J. biol. Chem.* 67, 559). — Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, Essigester und heißem Wasser.

[4-Chlor-benzoyl]-glycyl-dl-leucin $C_{15}H_{19}O_4N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Glycyl-dl-leucin und 4-Chlor-benzoylchlorid in 1 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* 10, 219; *C.* 1929 I, 2319). — F: 190° . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch

1 n-Natronlauge bei 37°: A., R., SCH., *Fermentf.* 10, 226. — Wird durch Erepsin nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase: A., R., SCH., *Fermentf.* 10, 229, 231.

[4-Chlor-benzoyl]-1(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Schütteln eines Gemisches aus 1(—)-Asparagin (E II 4, 896), 4-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge (BERLINGOZZI, *R.A.L.* [6] 7, 928). — Nadeln. F: 181° (Zers.). $[M]_D^{20} = +41,2^\circ$.

4-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CN$ (H 341; E I 140). B. Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 4-Chlor- β -benzaloxim in kalter 2 n-Natronlauge (BRADY, McHUGH, *Soc.* 123, 1198). Durch Erwärmen von 4-Chlor-benzamid mit Thionylchlorid in Xylol (KINDLER, A. 450, 12). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck in Dekalin bei 160° 4-Chlor-benzylamin und 4,4'-Dichlor-dibenzylamin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, A. 449, 266). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methyalkoholische oder alkoholische Lösungen erhält man 4-Chlor-benzoesäuremethylester bzw. 4-Chlor-benzoesäureäthylester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 173). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 5° 4-Chlor-3-nitro-benzonitril (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1927, 1118). Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm.: KINDLER, A. 450, 12. — Wird im Organismus von Hunden und Kaninchen nach subcutaner Injektion fast vollständig zersetzt (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 466).

O-[4-Chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-äthylester, N-[4-Chlor-benzoyloxy]-urethan $C_{10}H_{10}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Natriumsalz des Carbhydroxamsäureäthylesters und 4-Chlor-benzoylchlorid in Äther (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 424, 426). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 75—76°. — $AgC_{10}H_9O_4NCl$. In feuchtem Zustand gelb, nach dem Trocknen farblos. F: ca. 210°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin. Ziemlich unbeständig.

O-[4-Chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-propylester $C_{11}H_{12}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 38°. — $AgC_{11}H_{11}O_4NCl$. In feuchtem Zustand gelb, nach dem Trocknen farblos. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin. Ziemlich unbeständig.

N-Äthyl-O-[4-chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz des O-[4-Chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-äthylesters und Äthyljodid in Äther, Ligroin oder Chloroform unter Lichtausschluß (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Ist nicht näher beschrieben.

N-Äthyl-O-[4-chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-propylester $C_{13}H_{16}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Ist nicht näher beschrieben.

4-Chlor-benznitrolsäure $C_7H_5O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(N \cdot OH) \cdot NO_2$. B. Beim Behandeln von 4-Chlor- α -benzaloxim mit 0,5 Mol Stickstofftetroxyd in Äther unter Kühlung (RUGGERI, G. 53, 694). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 78—79° (Zers.). Löslich in kaltem Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol und heißem Ligroin. Löst sich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit intensiv roter Farbe. — Beim Behandeln mit Alkalicarbonat-Lösungen und beim Erhitzen mit einigen organischen Lösungsmitteln erhält man 3,5-Bis-[4-chlor-phenyl]-1,2,4-oxdiazol und 3,4-Bis-[4-chlor-phenyl]-furoxan (Syst. Nr. 4496).

4-Chlor-benznitrolsäure-benzoat $C_{14}H_9O_4N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NO_2$. B. Beim Schütteln von 4-Chlor-benznitrolsäure in Äther mit Benzoylchlorid und Natronlauge (RUGGERI, G. 53, 695). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin.

N-Benzoyl-N'-[4-chlor-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzoylhydrazin und 4-Chlor-benzoylchlorid in Natronlauge (GILBERT, *Am. Soc.* 49, 290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 222—223° (unkorr.). — Liefert beim Erhitzen auf 410° Anilin und 4-Chlor-anilin.

2,3-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$, Formel I (H 342). F: 168,3° (korr.) (HOPE, RILEY, *Soc.* 123, 2478). Thermische Analyse des binären Systems mit 2,5-Dichlor-benzoesäure: H., R., *Soc.* 123, 2473, 2479.

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 1926, 2867.

2,4-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$, Formel II (H 342; E I 141). B. In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von 2,4-Dichlor-toluol in verd. Schwefelsäure an einer Blei-dioxyd-Anode (FICHTER, ADLER, *Helv.* 9, 286). — Darst. Durch Erwärmen von 2,4-Dichlor-

benzotrichlorid (vgl. E I 141) mit 4 Tln. 95%iger Schwefelsäure auf 70—80° (VILLIGER, B. 61, 2598). — Wird bei der elektrolytischen Oxydation in Natriumsulfat-Lösung an einer Bleidioxyd-Anode zu Kohlendioxyd verbrannt (F., A.). Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 4.6-Dichlor-3-nitro-benzoesäure (V.). — $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$ (F., A.).

Äthylester $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, Soc. 1926, 2867.

Glycerin- α -benzoat- β -[2.4-dichlor-benzoat] $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf salzsaures γ -Amino-propylenglykol- α -benzoat- β -[2.4-dichlor-benzoat] (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 965). — Öl.

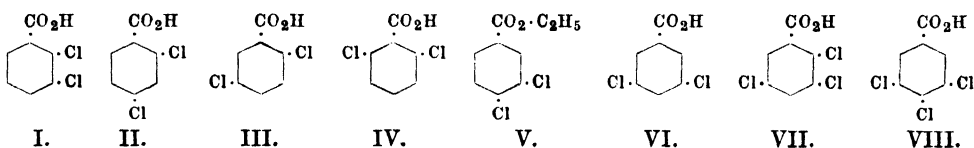
γ -Amino-propylenglykol- α -benzoat- β -[2.4-dichlor-benzoat] $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — Hydrochlorid $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NCl}_2 + \text{HCl}$. B. Beim Erwärmen von γ -Benzamino-propylenglykol- α -benzoat- β -[2.4-dichlor-benzoat] mit Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbad, Lösen in Alkohol und Versetzen mit 5*n*-Salzsäure (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 964). Krystalle (aus Alkohol + Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 170—172°. Leicht löslich in heißem Wasser.

γ -Benzamino-propylenglykol- α -benzoat- β -[2.4-dichlor-benzoat] $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{NCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Durch Einw. von 2.4-Dichlor-benzoylchlorid auf γ -Benzamino-propylenglykol- α -benzoat in Gegenwart von Pyridin (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 964). — F: ca. 102°.

Bis-[2.4-dichlor-benzoyl]-peroxyd, 2.4.2'.4'-Tetrachlor-dibenzoylperoxyd $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$. B. Beim Eintropfen einer Lösung von 2.4-Dichlor-benzoylchlorid in Aceton in eine Lösung von Natriumperoxyd in Eiswasser (FICHTER, ADLER, Helv. 9, 287). — Krystalle (aus Petroläther). F: 106°. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum 2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenyl, wenig 2.4-Dichlor-benzoesäure, Kohlendioxyd und andere Produkte.

2.4-Dichlor-benzoylchlorid $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{COCl}$ (H 342). B. Durch Einw. von 1 Mol Wasserdampf auf in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöstes oder auf 150° erhitztes 2.4-Dichlor-benzotrichlorid (BASF, D. R. P. 331 696; C. 1921 II, 558; Frdl. 13, 272). — Kp_{30} : 152—155°.

2.4-Dichlor-benzonitril $\text{C}_7\text{H}_3\text{NCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CN}$ (H 342). Kp: 215° (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, J. biol. Chem. 70, 468). — Wird im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion vollständig zersetzt.



2.5-Dichlor-benzoesäure $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, Formel III (H 342; E I 141). B. Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in Benzoylchlorid bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid und folgenden Verseifen (HOPE, RILEY, Soc. 121, 2515, 2524). Aus diazotierter 5-Chlor-2-amino-benzoesäure nach SANDMEYER (ELLER, KLEMM, B. 55, 222). — F: 154,4° (korr.) (HOPE, RILEY, Soc. 123, 2479). Thermische Analyse der binären Systeme mit 3-Chlor-benzoesäure und mit 2.3-Dichlor-benzoesäure: H., R., Soc. 123, 2472, 2473, 2479.

Äthylester $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 343). Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, Soc. 1926, 2867.

2.6-Dichlor-benzoesäure $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, Formel IV (H 343; E I 141). F: 144° (LEHMSTEDT, SCHRADER, B. 70 [1937], 1530; vgl. a. DAVIES, Soc. 119, 873).

3.4-Dichlor-benzoesäure-äthylester $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2$, Formel V (H 344). Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, Soc. 1926, 2867.

3.5-Dichlor-benzoesäure $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$, Formel VI (H 344; E I 141). B. Durch Diazotieren von 3.5-Dichlor-4-amino-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,48) und Kaliumpyrosulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ unter Eiskühlung und Erwärmen der Diazolösung mit Alkohol und Kupfersulfat (ELION, R. 42, 177). — F: 188°.

E I 141, Z. 10 v. u. statt „Eiswasser (FRANCHIMONT“ lies „siedende Kalilauge (VAN DORSEN“.

Äthylester $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, McCOMBIE, SCARBOROUGH, Soc. 1926, 2867.

2.3.5-Trichlor-benzoesäure $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_3$, Formel VII (H 345). B. Durch Oxydation von 2.3.5-Trichlor-benzaldehyd mit Permanganat (HODGSON, BEARD, Soc. 1927, 2382).

3.4.5-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3$, Formel VIII auf S. 229 (H 346). *B.* Durch Oxydation von 3.4.5-Trichlor-benzaldehyd mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (VAN DE BUNT, *R.* 48, 132). — F: 210—210,5°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und siedendem Wasser.

Pentachlorbenzoesäure, Perchlorbenzoesäure $C_7HO_2Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot CO_2H$ (H 347; E I 142). *B.* Beim Kochen von 2.3.4.5.6-Pentachlor-toluol mit Salpetersäure (D: 1,42) bei Gegenwart von etwas Quecksilber (SILBERRAD, *Soc.* 127, 2684). — Prismen (aus Toluol + Petroläther). F: 199,5°. Leicht löslich in Toluol und Alkohol.

Methylester $C_8H_5O_2Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 30-stdg. Kochen von Pentachlorbenzoylchlorid mit Methanol (KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2105). — Prismen (aus Methanol). F: 97°.

Pentachlorbenzoylchlorid $C_7OCl_6 = C_6Cl_5 \cdot COCl$. *B.* In geringer Menge bei stundenlangem Sieden von asymmetrischem Tetrachlorphthalylchlorid, am besten in Gegenwart von freiem Chlor (KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2104). — Tafeln (aus A.). F: 87°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

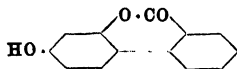
c) Brom-Derivate.

2-Brom-benzoesäure, o-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$ (H 347; E I 142). *B. und Darst.* Durch Oxydation von 2-Brom-toluol mit Luft in Gegenwart von Zinnvanadat bei 290° (MAXTED, DUNSBY, *Soc.* 1928, 1441). Ausbeuten an 2-Brom-benzoesäure bei der Oxydation von 2-Brom-toluol mit Permanganat (H 347) unter verschiedenen Bedingungen: BIGELOW, *Am. Soc.* 44, 2015—2018. Man diazotiert Anthranilsäure (vgl. H 347), trägt die Diazolösung bei 70—80° in Kupfer(I)-bromid-Lösung ein und läßt 1 Stde. stehen; Ausbeute ca. 85% (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446, 213).

Löslichkeit in Wasser bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Die bei 25° gesättigte Lösung in absol. Alkohol ist 0,348 n (KAILAN, HEXEL, *M.* 52, 262). Flockende Wirkung des 2-Brom-benzoat-Ions auf kolloidale $Fe(OH)_3$ -Lösung: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Verteilung zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1967. Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung: R., SH. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Elektrische Leitfähigkeit in Anilin in Gegenwart von Diäthylbenzylamin, α -Picolin und symm. Kollidin bei 25°: GOLDSCHMIDT, JOHNSON, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 257. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 42. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilin-Lösung und von p-Diazoaminotoluol in p-Toluidin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSON, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252; G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 365.

2-Brom-benzoesäure geht beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung in Benzoesäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2257. Gibt beim Erhitzen mit 2 Äquivalenten Kupferpulver auf 160° Kupfer(I)-benzoat und Kupfer(I)-bromid, beim Kochen mit Kupferpulver in Wasser Benzoesäure und geringe Mengen Diphenensäure, während beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit überschüssigem Kupferpulver und etwas Wasser auf 100° unter Rühren bis 43% Diphenensäure entstehen (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1871). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Kupferacetat und Natriumacetat in Wasser (HURTLEY) und beim Kochen mit β -naphthalinsulfonsäurem Natrium und Kupferpulver unter wiederholtem Zusatz von Soda (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2231) Salicylsäure. Ausbeuten an 6-Brom-3-nitro-benzoesäure und 2-Brom-3-nitro-benzoesäure bei der Nitrierung (H 347) bei —30° und 0°: SCHEFFER, BRÄNDSMA, *R.* 45, 531. Das Natriumsalz gibt mit Na_2SO_3 in Gegenwart von Kupfersulfat in Wasser bei 120—130° Benzoesäure-sulfonsäure-(2) (ROSENMUND, ZETTSCHKE, *B.* 54, 439). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Gegenwart von Kupferpulver in Wasser Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. Nr. 1067) und reagiert analog mit Kaliumselenocyanat in Gegenwart von Kupferpulver in Wasser bei 150° (Ro., HARMS, *B.* 53, 2237, 2240). Das Kaliumsalz liefert bei längerem Erwärmen mit Trikaliumarsenit und etwas Kupferpulver in wäßr. Alkohol Benzoesäure-arsonsäure-(2) (Ro., *B.* 54, 438).

Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und wasserhaltigen Alkohol und absolutes und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, HEXEL, *M.* 52, 262, 272. 2-Brom-benzoesäure liefert mit Resorcin in der Schmelze oder bei Gegenwart von Kupfersulfat in siedender verdünnter Natronlauge das Lacton der 2',4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2514) (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1872. 2-Brom-benzoesäure gibt mit Acetylaceton bei Gegenwart von Kupferpulver in siedender Natriumäthylat-Lösung ms-[2-Carboxy-phenyl]-acetylaceton; bei der analogen Umsetzung mit Benzoylaceton entsteht 2-Phenacyl-benzoesäure (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1871, 1872). Gibt beim Kochen mit Malonester und Kupferacetat in Natriumäthylat-Lösung 2-Carboxy-phenylmalonsäure-diäthyl-



ester (H., *Soc.* 1929, 1872). Einw. von Kaliumrhodanid und Kaliumselenocyanat s. S. 230. Bei der Umsetzung mit Acetessigester in Gegenwart von Kupferpulver in siedender Natriumäthylat-Lösung entsteht 2-Carboxy-phenyllessigsäure-äthylester, der in geringerer Menge auch bei Anwendung von Acetondicarbonsäure-diäthylester erhalten wird (H.). 2-Brom-benzoesäure kondensiert sich mit 2-Amino-phenylarsonsäure in Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupferpulver und Kupfer(I)-jodid in siedendem Isoamylalkohol zu Diphenylamin-carbonsäure-(2)-arsonsäure-(2') (Syst. Nr. 2325) (WINTERSTEINER, LIEB, *B.* 61, 1131).

Geht im Organismus des Kaninchens und des Hundes nach Eingabe in den Magen in 2-Brom-hippursäure über (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 559). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 381.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Br + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Chloroform). F: 99° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Brom-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[2-brom-benzoat] $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 348; E I 142). Kp: 265° (KINDLER, *A.* 464, 287); Kp₁₆: 135° (CASHMORE, McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 121, 249). $D_4^{15.4}$: 1,4438; $n_D^{15.4}$: 1,5409; $n_D^{15.4}$: 1,5455; $n_D^{15.4}$: 1,5584; $n_D^{15.4}$: 1,5694 (v. AUWERS, *A.* 422, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 464, 287; durch Lithiumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Tetraäthylammoniumhydroxyd in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 30°: C., McC., *Soc.* 121, 249; 123, 205, 206. Gibt mit Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von überschüssigem Magnesium in Äther bei 50° in Stickstoffatmosphäre 2-Brom-triphenylcarbinol, 2,2'-Dibrom-benzopinakon (E II 6, 1035) und andere Produkte (HATT, *Soc.* 1929, 1627).

2-Brom-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester] $C_{15}H_{21}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Aus 2-Brom-benzoylchlorid und rechtsdrehendem Octanol-(2) in Pyridin (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). — Flüssigkeit. Kp₉: 175°. $D_4^{16.6}$: 1,1987; $D_4^{16.6}$: 1,1764; $D_4^{16.6}$: 1,1623; $D_4^{16.6}$: 1,1435. α_D^{21} : +18,89° (unverdünnt; l = 1). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 21° und 89,5° und den Wellenlängen 435,8—670,8 mμ: R., Mitarb.

2-Brom-benzoesäure-p-tolyvester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 2'-Brom-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 86).

2-Brom-benzoesäure-[α-brom-benzylester], Phenylbrommethyl-o-brom-benzoat $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-Brom-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 80°.

2-Brom-benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester], p-Bromphenylbrommethyl-o-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 2-Brom-benzoylbromid und 4-Brom-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102—103°.

2-Brom-benzoylchlorid $C_7H_5OClBr = C_6H_4Br \cdot COCl$ (H 348; E I 142). B. Beim Kochen von 2-Brom-benzoesäure mit 2,5 Mol Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 604) oder von 2-brom-benzoesaurem Natrium mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (A., U., *Am. Soc.* 42, 606). Beim Behandeln von 2-Brom-benzoesäure mit Thionylchlorid (MEISENHEIMER, HANSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] 119, 351). — Kp₂₀: 125° (A., U.); Kp₁₀: 118° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 560). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524.

2-Brom-benzoylbromid $C_7H_4OBr_2 = C_6H_4Br \cdot COBr$. B. Aus dem Natriumsalz der 2-Brom-benzoesäure und Phosphorpentabromid oder Oxalylbromid in siedendem Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 608, 610). — Kp₁₆: 166—168°.

2-Brom-benzaminoessigsäure, 2-Brom-hippursäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 348). B. Tritt im Harn von Kaninchen und Hunden nach Eingabe von 2-Brom-benzoesäure in den Magen auf (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 559). Beim Schütteln von 2-Brom-benzoylchlorid mit Glykokoll und Natronlauge (N., M., SH., *J. biol. Chem.* 67, 560). — Nadeln (aus Wasser). F: 192—193°¹⁾. Unlöslich in Butylalkohol, Äther und Petroläther und in kaltem Wasser, leicht löslich in Essigester und heißem Wasser.

[2-Brom-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Schütteln eines Gemisches aus l(—)-Asparagin (E II 4, 896) und 2-Brom-benzoylchlorid mit Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 928). — Nadeln. F: 163° (Zers.). $[M]_D^{25}$: +13,4°.

¹⁾ Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt (153°) im Hptw. sowie die Schmelzpunkte der 3-Brom-hippursäure im Hptw. und in diesem Band, S. 233. Neuere Angaben liegen nicht vor.

2-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br \cdot CN$ (H 348). *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Brom-anilin mit Kalium-kupfer(I)-cyanid (BAUDET, *R.* 43, 708) oder mit Kalium-nickel(II)-cyanid (KORCZYNSKI, FANDRICH, *C. r.* 183, 422). Beim Behandeln von 2-Brom- β -benzaldoxim mit Acetanhydrid und Sodalösung (BRADY, COSSON, ROPER, *Soc.* 127, 2430). — F: 56° (BAUDET), 53° (K., F.). — Liefert mit absol. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur 6-Brom-3-nitro-benzonitril (S. 277) (BAUDET).

2-Brom-benzoylhydrazin, 2-Brom-benzhydrazid $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 349). Beim Eintragen einer Lösung von 2-Brom-benzhydrazid in überschüssigem wäßrigem Ammoniak in eine Lösung von 2,4 Mol Kaliumferricyanid bei 28° entsteht 2-Brom-benzaldehyd (KALB, GROSS, *B.* 59, 732).

3-Brom-benzoesäure, m-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$ (H 349; E I 142). *B.* Ausbeuten an 3-Brom-benzoesäure bei der Oxydation von 3-Brom-toluol mit Permanganat unter verschiedenen Bedingungen: BIGELOW, *Am. Soc.* 44, 2015, 2018. — F: 152—153° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 474), 155° (KAILAN, HEXEL, *M.* 52, 266). Löslichkeit in Wasser bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Bei 25° lösen sich in absol. Alkohol 0,364, in Glycerin 0,067 Mol/l (K., H., *M.* 52, 266). Verteilung zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1967. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung: R., SH. Adsorption an Tierkohle aus Anilinderivat bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ÜLICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 42. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252. Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung Benzoesäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2257. Bei der Einw. von Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht fast quantitativ Natriumbromid (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* 42, 1578). Ausbeuten an 5-Brom-2-nitro-benzoesäure und 3-Brom-2-nitro-benzoesäure bei der Nitrierung mit Salpetersäure bei —30° und 0°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* 45, 531; zur Nitrierung vgl. a. FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 455, 466, 473. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und wäßrigen Alkohol und absolutes und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, HEXEL, *M.* 52, 266, 276.

3-Brom-benzoesäure wird von Kaninchen nach peroraler Eingabe zum größten Teil unverändert im Harn ausgeschieden; im Hundeorganismus erfolgt teilweise Umwandlung in 3-Bromhippursäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 560). Hemmt die Wirkung von Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* 1929 I, 2543).

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Br + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 139° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natriumsalz $NaC_7H_4O_2Br$ (E I 142). Zum krystallinisch-flüssigen Zustand vgl. noch VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 226. Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260 [1918], S. 83. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260, S. 111. — Über ein komplexes Eisen(III)-salz und dessen Perchlorat vgl. WEINLAND, HERGET, *Ar.* 1924, 167, 176. — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $(C_2H_5)_2Tl \cdot C_7H_4O_2Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.) (GODDARD, *Soc.* 121, 39). Löslich in kaltem Pyridin, mäßig löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Essigester, unlöslich in Aceton, Äther und Petroläther.

3-Brom-benzoesäure-äthylester, Äthyl- [3-brom-benzoat] $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 350; E I 143). $K_{p_{21}}$: 145° (KINDLER, *A.* 450, 17); $K_{p_{17}}$: 131° (v. AUWERS, *A.* 422, 162). D_{25}^{25} : 1,4308; n_D^{25} : 1,5384; n_D^{25} : 1,5430; n_D^{25} : 1,5562; n_D^{25} : 1,5673 (v. AU., *A.* 422, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 450, 17; *Ar.* 1929, 544.

1-Oxy-2-[3-brom-benzoyloxy]-anthrachinon, Alizarin-2-[3-brom-benzoat] $C_{21}H_{11}O_5Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit etwas überschüssiger 3-Brom-benzoesäure auf 150—170° (GREEN, *Soc.* 1927, 2931). — Grüngelbe Nadeln (aus Toluol). F: 214°.

3-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br \cdot COCl$ (H 350; E I 143). $K_{p_{14-15}}$: 122,5° bis 123,5° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 561). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665.

3-Brom-benzamid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH_2$ (H 350). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° an einer Bleikathode bei hoher Stromdichte 3-Brom-benzylamin und 3-Brom-benzylalkohol (KINDLER, *Ar.* 1927, 401).

3-Brom-benzaminoessigsäure, 3-Brom-hippursäure $C_6H_5O_2NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 350). *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von 3-Brom-benzoesäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 561). Beim Schütteln von 3-Brom-benzoylchlorid mit Glykokoll und Alkali (N., M., SH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—147⁰¹). Löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Toluol. — Silbersalz. Amorph.

3-Brom-hippursäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 3-Brom-benzaminoacetonitril mit Chlorwasserstoff und folgenden kurzen Erhitzen auf dem Wasserbad (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 562). — Öl. Kp: 110—118⁰²).

3-Brom-benzaminoacetonitril, 3-Brom-hippursäure-nitril $C_6H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Aminoacetonitril mit 3-Brom-benzoylchlorid und verd. Natronlauge (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 561). — F: 103,5—104,5⁰. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, unlöslich in Benzol, Toluol und kaltem Wasser.

3-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br \cdot CN$ (H 350; E I 143). *B.* Durch Erwärmen von 3-Brom-benzamid mit Thionylchlorid in Xylol (KINDLER, *A.* **450**, 12 Anm. 1). — Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6⁰ unter 1,75 Atm. Druck: K., *A.* **450**, 12.

3 - Brom - benzoylhydrazin, 3 - Brom - benzhydrazid $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 351). Liefert beim Behandeln mit Kaliumferricyanid und Ammoniak in verd. Alkohol je nach den Mengenverhältnissen 3-Brom-benzaldehyd oder 3-Brom-benzaldehyd-[3-brom-benzoylhydrazon] (s. u.) (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733).

3-Brom-benzaldehyd-[3-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-benzoylhydrazin mit 1 Mol Kaliumferricyanid und 5 Mol Ammoniak in verd. Alkohol (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733). — Prismen (aus Alkohol). F: 164—165⁰. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

4-Brom-benzoesäure, p-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$ (H 351; E I 143). *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Brom-toluol an Platinelektroden in 20%iger Salpetersäure bei 100⁰ (CONN, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* **50**, 334; *C.* **1926** II, 2789). Ausbeute an 4-Brom-benzoesäure bei der Oxydation von 4-Brom-toluol mit Permanganat unter verschiedenen Bedingungen: BIGELOW, *Am. Soc.* **44**, 2015, 2018. — F: 254,5⁰ (korr.) (MONTAGNE, *R.* **43**, 642). Bei 25⁰ lösen sich in absol. Alkohol 0,0786, in wasserfreiem Glycerin 0,0073 Mol/l (KAILAN, HEXEL, *M.* **52**, 269, 279). Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708. Flockende Wirkung des 4-Brom-benzoat-Ions auf Fe(OH)₃-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18⁰ (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 42.

Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge bei 18—20⁰: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* **61**, 655, 661; *C.* **1931** II, 428. 4-Brom-benzoesäure gibt beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung Benzoessäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2257. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge erhält man Benzoessäure und wenig Diphenyl-dicarbonensäure-(4,4') (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). Überführung in 4-Oxy-benzoesäure (vgl. E I 143) läßt sich auch durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 200—250⁰ bewirken (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* **51**, 1873). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kalilauge bei 105⁰ in Gegenwart von Kupferpulver und bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht: ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1953. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol und durch Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25⁰: KAILAN, HEXEL, *M.* **52**, 269, 279. Beim Erhitzen mit Kaliumrhodanid, Kupfer(I)-rhodanid und Bariumperoxyd in alkal. Lösung erhielten ROSENMUND, HARMS (*B.* **53**, 2238) bei 160—200⁰ neben anderen Produkten eine in Alkali lösliche Verbindung $C_{14}H_{10}O_4S$ (F: ca. 315⁰), bei 195—210⁰ geringe Mengen Diphenyldisulfid.

Geht im Organismus von Hunden und Kaninchen zum größten Teil in 4-Brom-hippursäure über (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 562). Hemmt die Wirkung von Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 381.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Br + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natrium-

¹⁾ Vgl. S. 231 Anm.

²⁾ Vermutlich Druckfehler im Original statt Kp._{ca. 15}: 110—118⁰.

salz $NaC_8H_4O_2Br$ (E I 143). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260 [1918], S. 111.

4-Brom-benzoesäure-methylester, Methyl-[4-brom-benzoat] $C_6H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 352; E I 143). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Brom-benzoylchlorid mit wäßrig-methyl-alkoholischer Natronlauge (AUTENRIETH, *Ar.* 258, 7). Beim Schütteln des Äthylesters mit Methanol in Gegenwart von Kaliummethyolat-Lösung (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 48, 949). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). *F*: 78—79° (Av.). Leicht löslich in Methanol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther (Av.). — Riecht anisartig (Av.).

4-Brom-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[4-brom-benzoat] $C_6H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 352; E I 144). *B.* Beim Schütteln des Methylesters mit Alkohol in Gegenwart von Kalium-äthylat-Lösung (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 48, 949). — Erstarrt nicht bei -18° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1004). Kp_{15} : 129°; $D_4^{17.5}$: 1,4332; $n_D^{17.5}$: 1,5433; $n_D^{17.5}$: 1,5483; $n_D^{17.5}$: 1,5626; $n_D^{17.5}$: 1,5751 (v. AUWERS, *A.* 422, 162, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 450, 16; *Ar.* 1929, 544.

4-Brom-benzoesäure-p-tolyester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 4'-Brom-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 86).

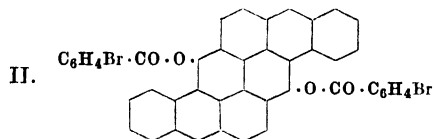
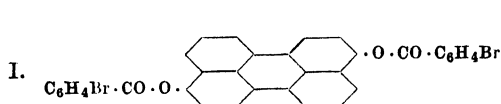
Betulin-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{56}O_4Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$. *B.* Beim Erwärmen von Betulin (E II 6, 937) mit 4-Brom-benzoylchlorid und Pyridin in Benzol auf dem Wasserbad (DISCHENDORFER, *M.* 44, 136). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). *F*: 221—222° (D.). Leicht löslich in kaltem Chloroform und Essigester, ziemlich leicht in siedendem Äther und Benzol, schwer in siedendem Ligroin, Eisessig und Alkohol (D.). $[\alpha]_D^{25}$: +44,2° (Chloroform; $p = 1,7$) (D., GRILLMAYER, *M.* 47, 249).

Heterobetulin-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{56}O_4Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$ s. E II 6, 944.

2-Oxy-2'-[4-brom-benzoyloxy]-1,1'-dinaphthylsulfid $C_{27}H_{17}O_2BrS = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und 4-Brom-benzoylchlorid in Pyridin (LESSER, GAD, *B.* 56, 970). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 195° (korr.).

Allobetulenol - bis - [4-brom-benzoat], Heterobetulenol - bis - [4-brom-benzoat] $C_{44}H_{54}O_4Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{46}$ s. E II 6, 943.

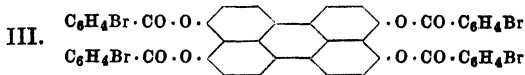
3,9-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-perylene $C_{34}H_{18}O_4Br_2$, Formel I. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Perylen bestimmt (ZINKE, SPRINGER, SCHMID, *B.* 58, 2391). — *B.* Aus 3,9-Dioxy-perylen und 4-Brom-benzoylchlorid (Z., Sp., SCH.; Z., HIRSCH, *M.* 52, 18). — Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F*: 359—360° (unkorr.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; beim Erwärmen der Lösung entsteht Perylenchinon-(3,9).



5,13-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-pyranthren $C_{44}H_{22}O_4Br_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von 4-Brom-benzoylchlorid auf 5,13-Dioxy-pyranthren (E II 6, 1054) (SCHOLL, TÄNZER, *A.* 433, 178). Aus dem Bis-[4-brom-benzoat] des 5,13-Dioxy-8,16-dihydro-pyranthrens (E II 7, 807) beim Erhitzen auf 180—210° oder beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln (SCH., T., *A.* 433, 179). — Kupferrote Nadeln (aus Nitrobenzol). — Unlöslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure; geht beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von Pyranthrenchinon-(5,13) (E II 7, 806) mit violetter Farbe in Lösung. Beim Kochen mit 30%iger methyl-alkoholischer Kalilauge entsteht 5,13-Dioxy-pyranthren.

Glycerin- α -[4-brom-benzoat] $C_{10}H_{11}O_4Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α,α' -Benzyliden-glycerin- β -[4-brom-benzoat] (Syst. Nr. 2695), α,β -Benzyliden-glycerin- α' -[4-brom-benzoat] (Syst. Nr. 2695) oder α,β -Isopropyliden-glycerin- α' -[4-brom-benzoat] (Syst. Nr. 2691) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1611). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 70°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Äther, Benzol, Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

3,4,9,10-Tetrakis-[4-brom-benzoyloxy]-perylene $C_{48}H_{24}O_8Br_4$, Formel III. *B.* Beim Erwärmen von Perylendichinon-(3,10; 4,9) mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung und Schütteln der erhaltenen Küpe mit 4-Brom-benzoylchlorid in Äther (ZINKE, HIRSCH, BROZEK, *M.* 51, 217). — Goldgelbe Krystalle mit 1 $C_6H_5 \cdot NO_2$ (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in hoch-



siedenden Lösungsmitteln. Löst sich schwer in kalter, leicht in heißer Schwefelsäure; die Lösung ist anfangs dunkelrosa, später granatrot.

x-Tetrachlor-3.4.9.10-tetrakis-[4-brom-benzoyloxy]-perylene $C_{48}H_{20}O_8Cl_4Br_4 = (C_6H_4Br \cdot CO \cdot O)_4C_{20}H_4Cl_4$. *B.* Beim Schütteln der aus 1.2.5.6.7.8.11.12-Oktachlor-1.2.5.6.7.8.11.12-oktahydro-perylendichinon-(3.10; 4.9) (E II 7, 862) und alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung erhaltenen Küpe mit einer äther. Lösung von 4-Brom-benzoylchlorid (ZINKE, FUNKE, IPAVIC, *M.* 48, 751). — Gelbe Krystalle (aus Benzol oder Nitrobenzol). F: 375° (Zers.). Unlöslich in Eisessig, löslich in warmem Chloroform, Benzol, Xylol und Nitrobenzol mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz. Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Hexakis-[4-brom-benzoyl]-hexahydroindochinonanthren $C_{72}H_{36}O_{12}Br_6$ s. E II 7, 884.

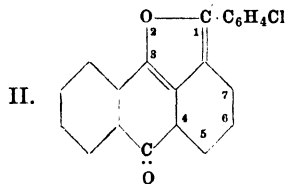
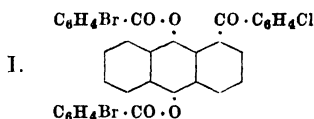
4-Brom-benzoesäure - [α -brom-benzylester], Phenylbrommethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylbromid und 1 Mol Benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 119—121°.

4-Brom-benzoesäure - [α -chlor-4-brom-benzylester], p-Brom-phenylchlormethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2ClBr_2 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid und 1 Mol 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124—125°.

4-Brom-benzoesäure-[2. α -dibrom-benzylester], o-Brom-phenylbrommethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylbromid und 1 Mol 2-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 154° bis 156°.

4-Brom-benzoesäure-[4. α -dibrom-benzylester], p-Brom-phenylbrommethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylbromid und 1 Mol 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 120° bis 121°.

9.10-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-1-[4-chlor-benzoyl]-anthracen, 1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrahydrochinon-bis-[4-brom-benzoat] $C_{35}H_{19}O_5ClBr_2$, Formel I. *B.* Durch Verköpfen von 1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrachinon oder von 1-[4-Chlor-phenyl]-3.4(CO)-benzoylen- β,β' -benzofuran



(Formel II; Syst. Nr. 2473) mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung unter Wasserstoff bei 70—80° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit 4-Brom-benzoylchlorid in Äther (SCHOLL, *B.* 54, 2388; vgl. SCH., DONAT, *B.* 66 [1933], 517). — Hellbraunes Pulver (aus Nitrobenzol).

1-Oxy-2-[4-brom-benzoyloxy]-anthrachinon, Alizarin-2-[4-brom-benzoat] $C_{21}H_{11}O_5Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit 4-Brom-benzoesäure oder [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid in trockenem Nitrobenzol auf 170° (GREEN, *Soc.* 1927, 2931). — Grüngelbe Nadeln (aus Benzol). F: 195°.

[4-Brom-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO)_2O$ (H 352; E I 145). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-benzoesäure mit 20 Tln. Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 432). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Natriumsalz der 4-Brom-benzoesäure in Benzol (AU., TH., *B.* 57, 434). Bildung aus 4-Brom-benzoylchlorid s. im folgenden Artikel. — F: 218°.

4-Brom-benzoylchlorid $C_7H_5OClBr = C_6H_4Br \cdot COCl$ (H 353; E I 145). *B.* und *Darst.* Man kocht 4-Brom-benzoesäure mit 5 Tln. Thionylchlorid, bis alles gelöst ist (J. A. MÜLLER, *J. pr.* [2] 121, 109 Anm.). Durch Behandlung von 4-Brom-benzoesäure mit Thionylchlorid und Phosphoroxylchlorid (GASTALDI, *G.* 51 II, 301 Anm. 1). Durch Kochen von 4-Brom-benzoesäure mit 2 Mol Oxalylchlorid (Ausbeute 94%) oder von Natrium-4-brom-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULLICH, *Am. Soc.* 42, 604, 606). — Kp_{25} : 181—182° (A., U.); Kp_{15} : 117—120° (M.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665; mit Isopropylalkohol bei 25°: N., GREGORY, *Am. Soc.* 50, 1814. 4-Brom-benzoylchlorid gibt beim Schütteln mit einer ca. 0,8%igen Lösung von Methanol in ca. 1,6%iger Natronlauge unter anfänglichem Erwärmen auf 40—45° 4-Brom-benzoesäure-methylester (AUTENRIETH, *Ar.* 258, 6; AU., THOMAE, *B.* 57, 1004) und reagiert analog mit Äthylalkohol (AU.; AU., TH.) sowie

mit Benzylalkohol, mit Phenolen und mit Glycerin (AU., TH.). Die Umsetzung mit Propylalkohol oder Isoamylalkohol ergibt nur bei höheren Konzentrationen an Alkohol und Alkali die entsprechenden Ester, während in verdünnten Lösungen [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid erhalten wird; die Bildung des Anhydrids ist bei den Umsetzungen mit Amylenhydrat, Borneol, Menthol, Sabinol und Santalol besonders begünstigt (AU., TH.). Anwendung der Reaktion zum Nachweis von Methanol: AU.

4-Brom-benzoylbromid $C_6H_4OBr_2 = C_6H_4Br \cdot COBr$. B. Beim Kochen von Natrium-4-brom-benzoat mit Phosphorpentabromid oder Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 608, 610). — Kp_{18} : 135—137°.

4-Brom-benzamid $C_6H_5ONBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH_2$ (H 353). B. Durch Einw. von starkem Ammoniak auf 4-Brom-benzoesäuremethylester (AUTENRIETH, *Ar.* 258, 13). Beim Erhitzen von 4-Brom-benzoylfornhydroxamsäure (Syst. Nr. 1289) auf den Schmelzpunkt (GASTALDI, PRINCIVALLE, *G.* 56, 561).

4-Brom-benzaminoessigsäure, 4-Brom-hippursäure $C_6H_4O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 353). B. Tritt im Harn von Kaninchen und Hunden nach Eingabe von 4-Brom-benzoesäure in den Magen auf (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 562).

4-Brom-hippursäure-azid $C_6H_7O_3N_4Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ (E I 146). Liefert mit Anilin in kaltem Benzol 4-Brom-hippursäure-anilid (E I 12, 285), in siedendem Benzol N-[4-Brom-hippenyl]-N'-phenyl-harnstoff (E I 12, 233) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 89 [1914], 506).

4-Brom-benzonitril $C_6H_4NBr = C_6H_4Br \cdot CN$ (H 354; E I 146). B. Beim Erwärmen von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit Kalium-nickel(II)-cyanid-Lösung (KORCZYNSKI, MROZINSKI, VIELAU, *C. r.* 171, 183). — Darstellung aus 4-Brom-anilin nach SANDMEYER (vgl. E I 146): MATTAAR, *R.* 41, 25; vgl. a. CLARKE, READ, *Am. Soc.* 46, 1003. — Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck: KINDLER, *A.* 450, 12. Geschwindigkeit der Addition von Alkohol in Natrium-, Kalium- und Lithiumäthylat-Lösung bei 25°: MYERS, ACREE, *Am. Soc.* 50, 2919.

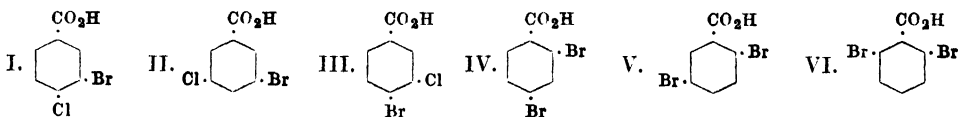
β -Benzilmonoxim-O-[4-brom-benzoat] $C_{21}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus β -Benzilmonoxim und 4-Brom-benzoylchlorid in Pyridin (KÖHLER, RICHTMYER, *Am. Soc.* 50, 3105). Bei der Ozonspaltung von 3,4-Diphenyl-5-[4-brom-phenyl]-isoxazol (Syst. Nr. 4204) in Äthylbromid (K., R.). — Prismen (aus Äther). F: 145—146°.

O,N-Bis-[4-brom-benzoyl]-hydroxylamin, 4,4'-Dibrom-dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_3NBr_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. B. Neben anderen Produkten beim Versetzen einer Lösung von Benzoin und 4,4'-Dibrom-benzil in Benzol mit Kaliumäthylat-Lösung in Stickstoffatmosphäre und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Stickoxyd (SCHEUING, HENSLE, *A.* 440, 85). — Nadeln (aus Benzol). F: 173°.

4-Brom-benzoylhydrazin, 4-Brom-benzhydrazid $C_6H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 354; E I 146). B. Aus [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid und Hydrazinhydrat bei 0° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 437). — F: 167° (AU., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (AU., TH.). — Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Kaliumferricyanid und 6 Mol wäBr. Ammoniak bei 60° 4-Brom-benzaldehyd und 4-Brom-benzaldehyd-[4-brom-benzoylhydrazon] (s. u.) (KALB, GROSS, *B.* 59, 733).

4-Brom-benzaldehyd-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Br$ (E I 146). B. s. im vorangehenden Artikel. — F: 233—234° (KALB, GROSS, *B.* 59, 733).

4-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_6H_4O_2ClBr$, Formel I (H 356). B. Durch Oxydation von 4-Chlor-3-brom-benzaldehyd mit wäBr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 26). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 215—216°.



5-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_6H_4O_2ClBr$, Formel II (H 356). B. Durch Oxydation von 5-Chlor-3-brom-diphenyl mit Chromessigsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* 1927, 1136). — F: 193° (korr.).

3-Chlor-4-brom-benzoesäure $C_6H_4O_2ClBr$, Formel III (H 357). B. Durch Oxydation von 3-Chlor-4-brom-benzaldehyd mit wäBr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 26). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 219°.

2.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel IV (H 358; E I 146). *B.* Bei der Oxydation von 2.4-Dibrom-benzylalkohol mit Chromsäure und wenig Schwefelsäure (OLIVIER, *R.* 45, 302). — *Darst.* Man erhitzt 2 g 2.4-Dibrom-benzonitril mit 25 cm³ 100%iger Phosphorsäure 2 Stdn. auf 160—170° und zersetzt nach dem Abkühlen mit Wasser (O., *R.* 48, 570). — F: 173,5—174,5° (O., *R.* 48, 570).

2.4-Dibrom-benzoylchlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$ (H 358; E I 146). Zur Darstellung durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid (H 358; E I 146) vgl. OLIVIER, *R.* 48, 233. — F: 50—51°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäBr. Aceton bei 0° und 60°: O.

2.4-Dibrom-benzonitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CN$ (H 358; E I 146). *B.* Aus der Blei(IV)-chlorid-Verbindung des 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumchlorids und heißer Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (CHATTAWAY, GARTON, PARKES, *Soc.* 125, 1985). — Bei der Darstellung aus 2.4-Dibrom-anilin nach MONTAGNE (*R.* 31, 327; E I 146) läßt sich die Ausbeute durch Anwendung von etwas mehr Nitrit verbessern (OLIVIER, *R.* 48, 570). — F: 93—94° (O.). — Läßt sich durch Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 160—170° und Zersetzen mit Wasser zu 2.4-Dibrom-benzoesäure verseifen (O.).

2.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel V (H 358; E I 147). Zur Bildung aus diazotierter 6-Brom-3-amino-benzoesäure (E I 147) vgl. a. BAMBERGER, *B.* 57, 2090. — Nadeln. F: 153° (im auf 145° vorgewärmten Bad) (B.), 158° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 334; *C.* 1923 I, 66).

2.6-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel VI (H 358; E I 147). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-benzylalkohol mit Chromsäure und wenig Schwefelsäure (OLIVIER, *R.* 45, 303). — F: 150—151° (O., *R.* 44, 1111; 45, 303). Schwer löslich in Petroläther (BUNING, *R.* 40, 350). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäBrig-alkoholischer Schwefelsäure 2-Brom-benzylalkohol (O., *R.* 43, 873). Wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung nicht reduziert; in alkal. Lösung erfolgt Hydrierung im Kern (O., *R.* 43, 874).

Methylester $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 359). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-benzoylchlorid mit Natriummethylat-Lösung (BUNING, *R.* 40, 350). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 83°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung verseift.

2.6-Dibrom-benzoylchlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$ (H 359). F: 47—48° (OLIVIER, *R.* 48, 231). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäBr. Aceton bei 0° und 60°: O.

2.6-Dibrom-benzamid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 359; E I 147). Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad 2.6-Dibrom-anilin (BUNING, *R.* 40, 344).

2.6-Dibrom-benzonitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CN$ (H 359; E I 147). Zur Darstellung aus diazotiertem 2.6-Dibrom-anilin vgl. OLIVIER, *R.* 43, 872; vgl. a. BUNING, *R.* 40, 342. — F: 150° (B.), 155° (O.).

2.6-Dibrom-benzoylhydrazin, 2.6-Dibrom-benzhydrazid $C_7H_6ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzoylchlorid in Äther und wäBr. Hydrazinhydrat-Lösung (BUNING, *R.* 40, 347). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther und Essigester. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in Eisessig in der Kälte 2.6-Dibrom-anilin.

Acetaldehyd-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_9H_8ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzhydrazid und Acetaldehyd in siedendem Alkohol (BUNING, *R.* 40, 351). — Blättchen. F: 190°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Aceton-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzhydrazid und siedendem Aceton (BUNING, *R.* 40, 351). — Kristallkörner. F: 230°.

Benzaldehyd-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* 40, 351). — Körner. F: 201°.

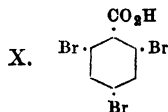
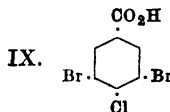
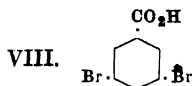
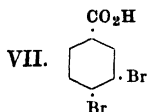
Acetophenon-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{12}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* 40, 351). — Kristallkörner. F: 192°.

3.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel VII auf S. 238 (H 359; E I 147). *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dibrom-benzaldehyd mit wäBr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 26). — F: 233—234° (H., B.), 233° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 334; *C.* 1923 I, 66).

3.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel VIII auf S. 238 (H 359; E I 147). *B.* Wird bei der Oxydation von 3.5-Dibrom-toluol mit Chromtrioxyd in Eisessig (H 359) nur in mäßiger

Ausbeute erhalten (OLIVIER, *R.* 48, 232). Durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure oder 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,48) und Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_5$ und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol und Kupfersulfat (ELION, *R.* 42, 149, 165). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Alkohol). F: 215° (E.), 218,5—219,5° (O.).

3.5-Dibrom-benzoylchlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$ (H 360). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0°: OLIVIER, *R.* 48, 232.



4-Chlor-3.5-dibrom-benzoesäure $C_7H_3O_2ClBr_2$, Formel IX. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3.5-dibrom-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (JANSE, *R.* 40, 299). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (unter Sublimation). Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

2.4.6-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3$, Formel X (H 360; E I 147). *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid mit Salpetersäure (D: 1,39) (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 132; *C.* 1924 II, 1342). — F: 193° (BUNING, *R.* 40, 350), 184—185° (H.). Löslich in Alkohol und Benzol (H.). Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708.

H 360, *Z.* 8 v. u. statt „Brom“ lies „Wasserstoff“.

Methylester $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 361). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid mit Natriummethylat-Lösung (BUNING, *R.* 40, 350). — F: 69°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung verseift.

2.4.6-Tribrom-benzamid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 361). Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad 2.4.6-Tribrom-anilin (BUNING, *R.* 40, 344).

2.4.6-Tribrom-benzonitril $C_7H_2NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CN$ (H 361). *B.* Neben 2.4.6-Tribrom-1-jod-benzol bei langsamem Eintragen von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazonium-tetrachlorojodid in heiße Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (CHATTAWAY, GARTON, PARKES, *Soc.* 125, 1983). — F: 127° (CH., G., P.), 129° (BUNING, *R.* 40, 342).

2.4.6-Tribrom-benzoylhydrazin, **2.4.6-Tribrom-benzhydrazid** $C_7H_5ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid in Äther und wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung (BUNING, *R.* 40, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in Eisessig in der Kälte 2.4.6-Tribrom-anilin.

Acetaldehyd - [2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_8H_7ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und Acetaldehyd in siedendem Alkohol (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 221°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Aceton - [2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_{10}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und siedendem Aceton (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 221°.

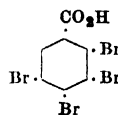
Benzaldehyd - [2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 224°.

Acetophenon - [2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{11}ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 189°.

N-Benzoyl-N' - [2.4.6-tribrom-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und Benzoylchlorid oder aus Benzhydrazid und 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid in siedendem Benzol (BUNING, *R.* 40, 348, 349). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 290—295°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol.

N,N'-Bis - [2.4.6-tribrom-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid in siedendem Benzol (BUNING, *R.* 40, 349). — Krystallpulver (aus Benzylacetat). Zersetzt sich bei 365—370°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

2.3.4.5 - Tetrabrom - benzoessäure $C_7H_2O_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 2.3.4.5-Tetrabrom-benzaldehyd mit Permanganatlösung (VAN DE BUNT, R. 48, 140). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 234° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther. — Gibt bei der Nitrierung 3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzoessäure.

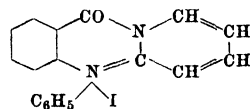


Pentabrombenzoessäure, Perbrombenzoessäure $C_7HO_2Br_5 = C_6Br_5 \cdot CO_2H$ (H 362; E I 148). B. In geringer Menge beim Erhitzen von Toluol mit $\frac{1}{2}$ Mol Brom unter allmählicher Zugabe eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (VARMA, NARAYAN, J. indian chem. Soc. 4, 286; C. 1928 I, 489).

d) Jod-Derivate.

2-Jod-benzoessäure, o-Jod-benzoessäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2H$ (H 363; E I 148). B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von 2-Jodtoluol in wäßrig-schwefelsaurer Suspension an Bleidioxid-Anoden (FICHTER, LOTTER, Helv. 8, 441). — Zur Reinigung kocht man die Lösung in 50%igem Alkohol mit Tierkohle, kühlt das Filtrat rasch ab, löst abermals in siedendem 50%igem Alkohol und kühlt rasch ab (CATTELAINE, Bl. [4] 41, 1547). — F: $162,5$ — 163° (RULE, Mitarb., Soc. 1928, 183). Fluoresciert bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (NEWCOMER, Am. Soc. 42, 2003). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 25° : SMITH, J. phys. Chem. 25, 622; zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25° : SM., J. phys. Chem. 25, 222. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17° und 20° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, Helv. 11, 43.

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure 2-Jodoso-benzoessäure (s. u.) (FICHTER, LOTTER, Helv. 8, 441). Geht beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Kalilauge in Benzoessäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, B. 54, 2258. Liefert beim Erhitzen mit 2-Anilino-pyridin in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferpulver auf 210 — 220° das Jodphenylat des „2,3-Dihydro-benzchinazolons-(4)“ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3571) (SEIDE, A. 440, 321; vgl. auch die weitere, S. 222 im Artikel 2-Chlor-benzoessäure zitierte Literatur). — Wird nach Eingabe in den Magen von Kaninchen unverändert, von Hunden zum größeren Teil als 2-Jod-hippursäure im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, J. biol. Chem. 67, 562). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 381.



Ammoniumsalz $NH_4C_7H_4O_2I$. An trockener Luft beständig (MCMASTER, PRATTE, Am. Soc. 45, 3000). Bei 20° lösen 100 g Wasser 67,11 g, 100 g Methanol 184,10 g, 100 g Alkohol 63,37 g.

2-Jodoso-benzoessäure $C_7H_5O_3I = OI \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 363; E I 148). B. Aus 2-Jodbenzoessäure, in geringer Menge auch aus 2-Jodtoluol, bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure (FICHTER, LOTTER, Helv. 8, 441). — Zersetzt sich bei 223° bis 225° (F., L.). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 382.

2-Jodo-benzoessäure $C_7H_5O_4I = O_2I \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 364). Physiologisches Verhalten und therapeutische Anwendung des Ammoniumsalzes bei Arthritis: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 384.

2-Jod-benzoessäure-äthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 364; E I 148). K_{p15} : 148° (CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, Soc. 121, 249); K_{p18} : 153° (KINDER, A. 464, 288). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kaliumhydroxyd in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 30° : C., MCC., Sc.; bei 45° : MCC., Sc., SETTLE, Soc. 121, 2315; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30° : K.

2-Jod-benzoessäure-[d-octyl-(2)-ester] $C_{15}H_{21}O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Aus 2-Jod-benzoylchlorid und d-Octanol-(2) in Pyridin (RULE, Mitarb., Soc. 1928, 183). — Flüssigkeit. K_{p12} : 202° . $D_4^{18,5}$: 1,3522; $D_4^{17,4}$: 1,3239; $D_4^{16,3}$: 1,3131; $D_4^{15,4}$: 1,2904. $\alpha_D^{18,5}$: $+16,57^\circ$ (unverdünnt; l = 1 dm). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen $18,3^\circ$ und 89° und $435,8$ — $670,8 \mu$: R., Mitarb.

2-Jod-benzoylchlorid $C_7H_4OClI = C_6H_4I \cdot COCl$ (H 364). B. Aus 2-Jodbenzoessäure und Thionylchlorid (RAIFORD, LANKELMA, Am. Soc. 47, 1121 Ann. 35). — Nadeln. F: 35 — 38° (R., L.), 40° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, J. biol. Chem. 67, 563).

2-Jod-benzaminoessigsäure, 2-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 364). B. Beim Schütteln von 2-Jod-benzoylchlorid mit Glykokoll und Alkali (NOVELLO,

MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 563). Tritt im Harn von Hunden nach Eingabe von 2-Jodbenzoesäure in den Magen auf (N., M., SH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 170°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und Benzol.

3-Jod-benzoesäure, m-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2H$ (H 365; E I 148). Darstellung durch Umsetzung von diazotierter 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure: CATTELAİN, *Bl.* [4] **41**, 1547; durch Erhitzen von diazotierter 5-Jod-anthranilsäure mit Alkohol in Gegenwart von Kupfersulfat: WALLINGFORD, KRUEGER, *Org. Synth.* **19** [1939], 57; Coll. Vol. II [1943], 353. Das Verfahren von GROTHE (*J. pr.* [2] **18**, 324; H 365) gibt nur sehr geringe Ausbeuten (KLUG, MACK, BLAKE, *Am. Soc.* **51**, 2881). — Monoklin prismatisch (KL., M., B.). Röntgenographische Untersuchung: KL., M., B. F: 186,5° (C.). 186,6—186,8° (KL., M., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 43. — Geht beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Kalilauge rasch in Benzoesäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2258. — Wird nach Eingabe in den Magen von Kaninchen unverändert, von Hunden in Form von 3-Jod-hippursäure im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 563).

3-Jod-benzaminoessigsäure, 3-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 366). *B.* Aus 3-Jod-benzoylchlorid (H 366) und Glykokoll in Gegenwart von Alkali; Isolierung über das Calciumsalz (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 564). Tritt im Harn von Hunden nach Eingabe von 3-Jod-benzoesäure in den Magen auf (N., M., SH.). — Blättchen (aus Wasser). F: 167—169°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

4-Jod-benzoesäure, p-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2H$ (H 366; E I 149). *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-toluol mit Brom unter allmählicher Zugabe eines Gemisches aus rauchender Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (VARMA, NARAYAN, *J. indian chem. Soc.* **4**, 284; C. 1928 I, 489). Entsteht ferner aus 4-Jod-toluol (neben anderen Produkten) bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxid-Anoden in verd. Schwefelsäure oder besser an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure (FICHTER, LOTTER, *Helv.* **8**, 441). — Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 20°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 44. — Geht bei weiterer elektrolytischer Oxydation an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure in 4-Jodo-benzoesäure über, die sich bei längerer Reaktionsdauer zersetzt (F., L., *Helv.* **8**, 442). Wird beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Kalilauge rasch in Benzoesäure übergeführt; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2258. — Wird nach Eingabe in den Magen von Kaninchen teils unverändert, teils als 4-Jod-hippursäure ausgeschieden; im Harn von Hunden findet sich nur 4-Jod-hippursäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 564). — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_4O_2I$. Ist auch an trockener Luft unbeständig (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds (C_2H_5)₂TI · $C_7H_4O_2I$. Nadeln. Zersetzt sich unter schwacher Explosion bei 220° (GODDARD, *Soc.* **121**, 39). Löslich in kaltem Pyridin, mäßig löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

4-Jodo-benzoesäure $C_7H_5O_4I = O_2I \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 366). *B.* Bei kurzer elektrolytischer Oxydation von 4-Jod-benzoesäure an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure (FICHTER, LOTTER, *Helv.* **8**, 442). Durch elektrolytische Oxydation von 4-Jod-toluol in essigsaurer Lösung an einer Platin-Anode (Stromdichte 0,03 Amp./cm²) (F., L.). — Explodiert bei 227° (F., L., *Helv.* **8**, 442 Anm. 1).

4-Jod-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 367; E I 149). Kp_{16} : 154° (KINDLER, *A.* **450**, 15). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **450**, 15; *Ar.* **1929**, 544.

4-Jod-benzoesäure - [α-brom-benzylester], Phenylbrommethyl-p-jod-benzoat $C_{14}H_{10}O_2BrI = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 123—124°.

4-Jod-benzoylchlorid $C_7H_4OClI = C_6H_4I \cdot COCl$ (H 367). F: 65—66° (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* **47**, 1121 Anm. 37). Kp_3 : 126° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 565). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Isopropylalkohol bei 25°: NORRIS, GREGORY, *Am. Soc.* **50**, 1814.

4-Jod-benzoylbromid $C_7H_4OBrI = C_6H_4I \cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von Natrium-4-jod-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol; Ausbeute über 90% (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608). — Unbeständige Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 54—55°.

4-Jod-benzaminoessigsäure, 4-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 367). *B.* Beim Schütteln von 4-Jod-benzoylchlorid mit Glykokoll und Alkali (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 565). Tritt im Harn von Kaninchen und Hunden nach Eingabe

von 4-Jod-benzoesäure in den Magen auf (N., M., Sh.). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 188—190°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, Äther, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

4-Jod-benzonitril $C_6H_4NI = C_6H_4I \cdot CN$. B. Durch Erwärmen von 4-Jod-benzamid mit Thionylchlorid in Xylol (KINDLER, A. 450, 12). — F: 128—129° (korr.). — Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck: K.

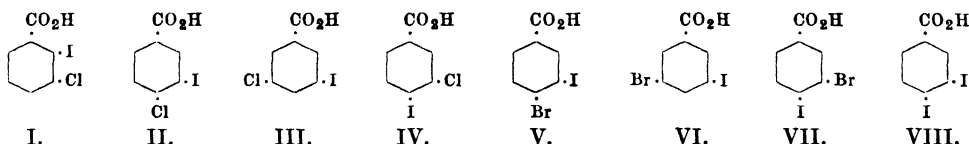
3-Chlor-2-jod-benzoesäure $C_7H_5O_2ClI$, Formel I. B. Aus 2-Jod-3-amino-benzoesäure nach SANDMEYER (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1949). — Tafeln (aus Wasser). F: 137—138°.

Methylester $C_8H_6O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. K_{p25} : 182° (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1949). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230—240° 6.6'-Dichlor-diphenylsäure-dimethylester.

Äthylester $C_9H_8O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. K_{p15} : 175° (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1950). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230—240° 6.6'-Dichlor-diphenylsäure-diäthylester.

4-Chlor-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2ClI$, Formel II. B. Durch Oxydation von 4-Chlor-3-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1927, 26). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 216—217°.

5-Chlor-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2ClI$, Formel III. B. Durch Diazotieren von 5-Chlor-3-amino-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,5) und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_8$ unterhalb 0° und folgende Behandlung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (MCALISTER, KENNER, Soc. 1928, 1915). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—191°.



Methylester $C_8H_6O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 43—44° (MCALISTER, KENNER, Soc. 1928, 1915). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 265—270° 5.5'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester (Syst. Nr. 993).

3-Chlor-4-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2ClI$, Formel IV. B. Durch Oxydation von 3-Chlor-4-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1927, 27). — Tafeln (aus Eisessig). F: 219°.

4-Brom-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2BrI$, Formel V. B. Durch Oxydation von 4-Brom-3-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1927, 26). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 243—244°.

5-Brom-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2BrI$, Formel VI. B. Durch Umsetzung von diazotierter 5-Brom-3-amino-benzoesäure mit Kaliumjodid-Lösung (MCALISTER, KENNER, Soc. 1928, 1915). — F: 209—211°.

Methylester $C_8H_6O_2BrI = C_6H_3BrI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Orangefarbene Prismen (aus Benzol). F: 59—61° (MCALISTER, KENNER, Soc. 1928, 1915).

3-Brom-4-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2BrI$, Formel VII. B. Durch Oxydation von 3-Brom-4-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1927, 27). — Blättchen (aus Eisessig). F: 242—243°.

3.4-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2$, Formel VIII (H 367; E I 149). B. Durch Oxydation von 3.4-Dijod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1927, 27). — Tafeln (aus Eisessig). F: 256—258°. [H. RICHTER]

e) Nitroso-Derivate.

2-Nitroso-benzoesäure, o-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 368; E I 150). Zur Bildung durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-Nitro-mandelsäure-nitril (H 368) bzw. auf 2-Nitro-benzaldehyd und Kaliumcyanid vgl. HELLER, J. pr. [2] 106, 7. — Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung o.o'-Azoxybenzoesäure (H.). Gibt mit Indoxylsäure bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (BASF, D.R.P. 288055; C.

1915 II, 1225; *Frdl.* 12, 264) oder mit Indoxyl in schwach alkalischer Lösung (FRIEDLÄNDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* 48, 1847) 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (E I 24, 369).

2-Nitroso-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 369; E I 150).

H 369, *Z.* 26 v. o. statt „11 I, 192“ lies „11 II, 192“.

2-Nitroso-benzoesäure- $[\beta$ -oxy-äthylester], Äthylenglykol-mono-[2-nitroso-benzoat] $C_9H_9O_4N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, ELGER, *A.* 475, 291; I. TANASESCU, MACOVSKI, *Bl.* [4] 51 [1932], 1373. — *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 2-Nitro-benzaldehyd-äthylenacetat (Syst. Nr. 2672) (I. TANASESCU, H. TANASESCU, *Bulet. Cluj* 2, 379; *C.* 1926 I, 632) oder auf seine Benzol-Lösung (BAMBERGER, ELGER, *A.* 475, 295). Aus dem Silbersalz der 2-Nitroso-benzoesäure und β -Jod-äthylalkohol in Alkohol bei Zimmertemperatur (*B.*, *E.*, *A.* 475, 296). — Krystalle (aus Benzol, Essigester oder Alkohol + Äther). *F.* 128° (T., T.), 128—129° (*B.*, *E.*); die Schmelze ist grün (T., T.; *B.*, *E.*). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton und in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Benzol; die Lösungen sind je nach der Konzentration mehr oder weniger stark grün gefärbt (*B.*, *E.*). — Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in 2-Nitroso-benzoesäure und Äthylenglykol gespalten (T., T.). Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge sehr langsam unter Verseifung (*B.*, *E.*).

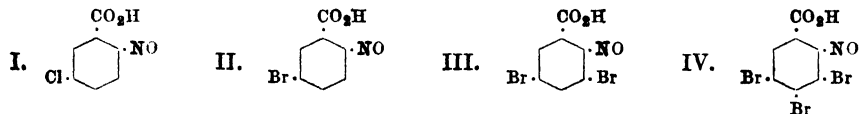
Äthylenglykol-benzoat-[2-nitroso-benzoat] $C_{16}H_{13}O_5N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitroso-benzoesäure- $[\beta$ -oxy-äthylester] mit Benzoylchlorid und Natronlauge unterhalb 25° (I. TANASESCU, H. TANASESCU, *Bulet. Cluj* 2, 380; *C.* 1926 I, 632; BAMBERGER, ELGER, *A.* 475, 297). Man erwärmt Benzoessäure- $[\beta$ -brom-äthylester] (*H* 9, 112) und Silber-2-nitroso-benzoat anfangs auf 70—80°, später auf 60—65° (I. T., MACOVSKI, *Bl.* [4] 51 [1932], 1376). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzin). *F.* 112—113° (I. T., M.; *B.*, *E.*).

4-Nitroso-benzoesäure, p-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 369). *B.* Bei der Einw. von verd. Natronlauge auf 4-Nitro-mandelsäurenitril (HELLER, *B.* 46 [1913], 286). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4').

Äthylester $C_9H_9O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 369). Gibt bei längerer Einw. auf Tolan in Eisessig bei Zimmertemperatur im Dunkeln Benzildioxim-N.N'-bis-[4-carbäthoxy-phenyläther] (Syst. Nr. 1905), geringere Mengen Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester und wahrscheinlich Benzoessäure; bei Ausführung der Reaktion in Chloroform-Lösung erhält man Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester, Benzil und wenig Benzoessäure (ALESSANDRI, *G.* 54, 445). In analoger Weise erhält man bei der Einw. auf Phenylpropionsäure-äthylester in Eisessig den N.N'-Bis-[4-carbäthoxy-phenyläther] des Benzoylglyoxylsäure-äthylester-dioxims, in Chloroform überwiegend Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (*A.*, *G.* 55, 740). 4-Nitroso-benzoesäureäthylester gibt bei der Einw. auf Safrol in Äther 3.4-Methylendioxy-zimtaldoxim-N-[4-carbäthoxy-phenyläther] (Syst. Nr. 2743) und Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (*A.*, *G.* 54, 449).

5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NCl$, Formel I (H 370; E I 150). Zur Bildung bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril (E I 150) vgl. HELLER, *J. pr.* [2] 106, 10.

5-Brom-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NBr$, Formel II. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd, Kaliumcyanid und Ammoniumacetat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak unter Eiskühlung (HELLER, *J. pr.* [2] 106, 11). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Verfärbt sich gegen 165°; *F.* 173°. Löslich in heißem Aceton, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform.



3.5-Dibrom-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_3O_3NBr_2$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 3.5-Dibrom-2-nitro-benzaldehyd in Aceton (JANSE, *R.* 40, 309). — Hellbraune Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Färbt sich von 172° an dunkel; *F.* 209°. Löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Wasser.

3.4.5-Tribrom-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_2O_3NBr_3$, Formel IV. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JANSE, *R.* 40, 305). — Braune Krystalle (aus Wasser). *F.* 196°. Schwer löslich in Petroläther, löslich in Wasser, Aceton, Äther und Benzol.

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-benzoesäure, o-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 370; E I 150). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von 2-Nitro-

toluol an Platin-Anoden in 20%iger Salpetersäure (CONN, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* 50, 341; C. 1926 II, 2789) oder in Eisessig + Schwefelsäure bei 100° (FICHTER, BONHÖTE, *Helv.* 3, 404). Neben Pikrinsäure beim Erhitzen von 2-Nitro-toluol mit 22,5%iger Salpetersäure unter 15 Atm. Sauerstoff-Druck auf 180—185° (ASKENASY, ELÖD, *A.* 461, 124). Bei der elektrolytischen Oxydation von 2-Nitro-benzaldehyd in Eisessig + Schwefelsäure an einer Platin-Anode bei Wasserbadtemperatur (Fr., Bo.). In geringer Menge bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf 2-Nitro-benzaldehyd in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 459, 460). Beim Leiten von Luft durch eine siedende Suspension von 2-Nitro-benzaldehyd in Natronlauge bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat (I. G. Farbenind., D.P.R. 494110; C. 1930 II, 2830; *Frdl.* 16, 370).

Findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach oraler Verabreichung von 2-Nitro-benzaldehyd (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8 [1887], 92; SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* 47, 297), im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion (HOSODA, *J. Biochem. Tokyo* 6, 176; C. 1926 II, 1662), in geringer Menge auch nach oraler Verabreichung (COHN, *H.* 17 [1893], 295) von 2-Nitro-benzaldehyd. Bildet sich im Organismus von Hühnern nach Verfütterung von 2-Nitro-phenylpropionsäure (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 21).

Physikalische Eigenschaften.

F: 147—147,5° (REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* 42, 1477), 146,8° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 981 Anm.). Molekularwärme von fester 2-Nitro-benzoesäure zwischen 110,3° absol. (20,2 cal) und 343,7° absol. (51,5 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* 48, 1293; von fester 2-Nitro-benzoesäure bei 25°: 45,9 cal; beim Schmelzpunkt: 64,9 cal; von flüssiger 2-Nitro-benzoesäure beim Schmelzpunkt: 67,0 cal (A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286). Schmelzwärme: 6690 cal/Mol (A., L., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäbr. Lösung: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 178; C. 1929 II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,044 Mol in 1 Liter Lösung (LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 244; BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 365; RÖRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* 49, 2679); bei 25°: 0,75, bei 35°: 1,30, bei 42°: 2,28 g in 100 g Wasser (YAJNIK, JAIN, NATH, *J. indian chem. Soc.* 2, 117; C. 1926 I, 509); zwischen 49,5° (1,85 g in 100 g Lösung) und 110,4° (90,38 g in 100 g Lösung): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 987. Löslichkeit in verd. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und in wäbr. Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* 53/54, 63, 64; in Magnesiumsulfat-Lösung bei 25°: RÖRDAM; in wäbr. Lösungen verschiedener anorganischer Salze bei 35°: Y., J., N.; in wäbr. Natriumchloracetat-Lösung bei 25°: LARSSON. 2-Nitro-benzoesäure ist unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd, löslich in flüssigem Ammoniak mit orangefarbener Farbe (DE CARLI, *G.* 57, 351). Löslichkeit in wasserfreiem Chloroform bei 30,5°: 0,45 g in 100 g Lösung (COHEN, MIYAKE, *Ph. Ch.* 119, 251; *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 937; C. 1926 I, 1757); 100 g gewöhnliches Chloroform lösen bei 20° 1,09 g (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1926, 2469; CHALLENGER, PETERS, *Soc.* 1929, 2615). Einfluß von Wasser auf die Löslichkeit in Chloroform: Co., MI. Löslichkeit in trockenem Benzol bei 25°: 0,0165 Mol in 1 Liter Lösung (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180); bei 30,5°: 0,35 g in 100 g Lösung (Co., MI.). Löslichkeit in Benzol zwischen 63° (2,10) und 128,3° (81,0 g in 100 g Lösung) und in Heptan bei 135°: SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 983, 988. Einfluß von Wasser sowie von 3-Nitro-benzoesäure und Salicylsäure auf die Löslichkeit in Benzol: Sz.; vgl. Co., MI. Die gesättigte Lösung in Alkohol enthält bei 25° 2,81 Mol/Liter (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 365). 1 Liter Glycerin löst bei 25° 0,2485 Mol (KAILAN, LIPKIN, *M.* 48, 502). — Flockende Wirkung des 2-Nitro-benzoat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786.

Verteilung bei 25° zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 229; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1972; zwischen Wasser und Benzol: SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 179; zwischen Wasser und Toluol: SM., WH., *J. phys. Chem.* 33, 1960; zwischen Wasser und Xylol bzw. Äther: SM., *J. phys. Chem.* 25, 222, 623.

Schmelzpunkte von Gemischen mit 5—20% 4-Nitro-benzoesäure: REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* 42, 1477. Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 17; C. 1928 I, 166. Partialdruck über der gesättigten wäßrigen Lösung bei 117°: SIDGWICK, *Soc.* 117, 404; S., EWBANK, *Soc.* 119, 998; vgl. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3145; C. 1928 I, 167. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Adsorption an Kohle aus wäbr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 69; *Ж.* 60, 108; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Dichte und Brechungsindices der 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* 26, 60; C. 1920 III, 82. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in wäbr. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* 53/54, 63; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503; in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 140. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortschr. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Elektrische Leitfähigkeit in trockenem und wasserhaltigem Anilin bei

Gegenwart von Diäthylbenzylamin, α -Picolin oder symmetrischem Kollidin bei 25°: G., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 257; vgl. G., *Ph. Ch.* 99, 133; in geschmolzenem p-Toluidin bei 45°, auch in Gegenwart von symmetrischem Kollidin: G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 367. Relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* 61, 2062. Potential der Chinhydron-Elektrode in Lösungen von 2-Nitro-benzoesäure in Wasser, verd. Salzsäure, verd. Salpetersäure und verd. Schwefelsäure bei 25°: DRUCKER, *M.* 53/54, 66. Phasengrenzpotentiale der Lösungen in verd. Schwefelsäure gegen Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* 123, 334.

Einfluß von 2-Nitro-benzoesäure auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilinlösung und von p,p'-Diazoamino-toluol in p-Toluidinlösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252; G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 364.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure mit Aluminiumoxyd und Wasser oder von Barium-2-nitro-benzoat mit Wasser auf 310° entstehen neben kohligen und harzartigen Produkten geringe Mengen Nitrobenzol (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] 39, 666). 2-Nitro-benzoesäure liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure auf dem Wasserbad bei hoher Stromdichte Oxalsäure (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* 3, 404). Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW. *Ж.* 61, 656, 661, 662; *C.* 1931 II, 428. Gibt beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat-Lösung auf dem Wasserbad wenig Blausäure, viel Salpetersäure und sehr geringe Mengen Ammoniak (RICCA, *G.* 57, 272). Liefert bei der Hydrierung mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther 2-Hydroxylamino-benzoesäure (CUSMANO, *Ann. chim. applic.* 12, 128; *C.* 1920 III, 338). Läßt sich in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck zu 2-Aminobenzoesäure hydrieren (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* 49, 1095). Einfluß von Schwefelsäure auf die Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure bei 25°: GOLDSCHMIDT, STORM, HASSEL, *Ph. Ch.* 100, 202. Geschwindigkeit der Veresterung durch Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure bei 133°: BRANCH, MCKITTRICK, *Am. Soc.* 45, 324; durch Isobutylalkohol bei 25° in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 124, 30; durch absolutes und wasserhaltiges Glykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, KRAKAUER, *M.* 49, 349; durch absolutes und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAI., LIPKIN, *M.* 48, 504; KAI., KR.

2-Nitro-benzoesäure wird nach Verfütterung an Kaninchen und Hunde unverändert wieder ausgeschieden (ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Analytisches; Salze der 2-Nitro-benzoesäure.

Mikrochemischer Nachweis, auch neben 3- und 4-Nitro-benzoesäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 365. Zum Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL (EI 151) vgl. MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 55, 1381; M., KRISTEN, *B.* 56, 1946.

Hydroxylaminsalz $C_7H_7O_4N + NH_2 \cdot OH$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 133° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Natriumsalz (H 372; EI 151). Dichte und Brechungsindizes einer Lösung in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* 26 [1920], 60. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 112; in Alkohol-Wasser-Gemischen: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 132. — Bariumsalz $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 3H_2O$ (H 372). Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* 57, 485; *Ph. Ch.* 102, 331. — Eisen(III)-salze. Zur Konstitution vgl. WEINLAND, HERGET, *Ar.* 1924, 171; REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* 114, 65. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6 \cdot OH$. B. Aus dem Natriumsalz und Eisen(III)-chlorid in Wasser (W., H., *Ar.* 1924, 172). Fleischrotes Pulver. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_3$. B. Beim Aufbewahren des vorangehenden Salzes in Alkohol (W., H.). Fleischrotes Pulver. Geht beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischen Mineralsäuren in die entsprechenden Salze $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_2Cl$ (rotbraunes Krystallpulver), $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_2(NO_3)$ + $3H_2O$ (rotbraune Krystalle) bzw. $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)(ClO_4)$ + H_2O (rotbraune Tafeln) über.

2-Nitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[2-nitro-benzoat] $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 372; EI 151). K_{p11} : 167°; K_{p14} : 160° (REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* 42, 1477). — Wird in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck rasch zu Anthranilsäuremethylester hydriert (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* 49, 1095). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßrig-methylalkoholische Schwefelsäure bei 133°: BRANCH, MCKITTRICK, *Am. Soc.* 45, 323. Wird durch Schütteln mit Kaliumäthylat-Lösung bei Raumtemperatur nicht verändert (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 947).

2-Nitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[2-nitro-benzoat] $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 372; E I 151). Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, A. 464, 288. Geht beim Erwärmen mit Natrium-l-menthylat-Lösung auf 90° in 2-Nitro-benzoesäure-l-menthylester über (SHIMOMURA, COHEN, Soc. 121, 2056).

[β,β,β -Trichlor-tert.-butyl]-[2-nitro-benzoat], 2-Nitro-benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton-[2-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. B. Beim Erwärmen von Chloreton (E II 1, 415) mit 2-Nitro-benzoylchlorid (ALDRICH, BLANNER, Am. Soc. 44, 1761). — Plättchen (aus Alkohol). F: 91°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

[β,β,β -Tribrom-tert.-butyl]-[2-nitro-benzoat], 2-Nitro-benzoat des Acetonbromoforms, Brometon-[2-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ALDRICH, BLANNER, Am. Soc. 44, 1761). — Plättchen (aus Alkohol). F: 97°.

2-Nitro-benzoesäure-[1-octyl-(2)-ester], 2-Nitro-benzoat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Bläßgelb. K_{p15} : 204° (RULE, NUMBERS, Soc. 1926, 2121). D^{20}_4 : 1,0701; D^{20}_D : 1,0560; D^{20}_{25} : 1,0407; D^{20}_{35} : 1,0234. $[\alpha]^{20}_D$: —43,56°; $[\alpha]^{20}_5$: —41,35° (unverdünnt); $[\alpha]^{20}_{50}$: —55,8° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion ($\lambda = 589,3$ —435,6 μ) der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 90° und der alkoh. Lösung bei 20,8°: R., N.

2-Nitro-benzoesäure-1-menthylester, [1-Menthyl]-[2-nitro-benzoat] $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 372; E I 152). B. Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure-äthylester mit 1-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, Soc. 121, 2056). — F: 64—65°. $[\alpha]^{20}_D$: —152,2° (Alkohol; c = 1,6).

2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-phenylester], [2-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzoat] $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 152). B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-Nitro-benzoesäure und 2-Nitro-phenol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, Chem. N. 129, 190; C. 1924 II, 2152). — F: 125°.

[4-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzoat] $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, NIXON, Chem. N. 129, 190; C. 1924 II, 2152). — Nadeln. F: 111°.

2-Nitro-benzoesäure-o-tolyester, o-Tolyl-[2-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzoylchlorid mit o-Kresol in 10%iger Natronlauge auf 30—40° (HÄNGGI, Helv. 4, 24). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

2-Nitro-benzoesäure-m-tolyester, m-Tolyl-[2-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (HÄNGGI, Helv. 4, 24). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 58,5—60°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in siedendem Petroläther.

2-Nitro-benzoesäure-p-tolyester, p-Tolyl-[2-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (HÄNGGI, Helv. 4, 24). — Mikroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78—79,5° Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

2-Nitro-benzoat des 1-Phenyl-cyclohexanols-(3) $C_{10}H_{10}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 70° (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, Soc. 117, 1388).

2-Nitro-benzoesäure- β -naphthylester, β -Naphthyl-[2-nitro-benzoat] $C_{17}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-Nitro-benzoesäure und β -Naphthol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, Chem. N. 129, 191; C. 1924 II, 2152). — Krystalle. F: 112°.

[2-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$ (H 373; E I 152). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: RULE, PATERSON, Soc. 125, 2163.

Rechtsdrehender α -[2-Nitro-benzoyloxy]-propionsäure-methylester, [2-Nitro-benzoyl]-[l(+)-milchsäure]-methylester $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von l(–)-Milchsäuremethylester (E II 3, 184) mit 2-Nitro-benzoylchlorid (PATTERSON, LAWSON, Soc. 1929, 2049). — Krystalle (aus Petroläther). F: 36—37°. K_p : 175—180°. D^{20}_4 zwischen 25,5° (1,2692) und 100° (1,2009): P., L. $[\alpha]^{20}_{50}$: +48,26° (unverdünnt). Rotationsdispersion zwischen 14° und 100° für $\lambda = 435,8$ —671,6 μ : P., L.

2-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_5O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 373). Darst. Man erhitzt 2-Nitro-benzoesäure mit 5 Tln. Thionylchlorid, entfernt das überschüssige Thionylchlorid durch 4—5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad unter Durchsaugen von Luft und destilliert unter vermindertem Druck (v. AUWERS, DANIEL, J. pr. [2] 110, 259 Anm. 1). Man erwärmt 37,5 g sorgfältig getrocknete 2-Nitro-benzoesäure 1—1½ Stdn. auf dem Wasserbad mit 50 g PCl_5 und destilliert

das Phosphoroxychlorid und das entstandene 2-Nitro-benzoylchlorid unter vermindertem Druck ab (LOCKEMANN, REIN, *B.* 80 [1947], 488). Die Ausbeute beträgt bei beiden Verfahren ca. 85%. — F: 24—25° (v. AU., D.; L., R.). Kp_{12} : 148—151° (v. AU., D.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren in Gegenwart geringer Mengen Thionylchlorid (v. AU., D.). Unreine Präparate können sich bei der Destillation unter vermindertem Druck unter heftiger Explosion zersetzen; in Gegenwart von PCl_5 verläuft die Destillation gefahrlos (L., R.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäbr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 526. Geschwindigkeit der Reaktion mit Isopropylalkohol bei 25°: NORRIS, GREGORY, *Am. Soc.* 50, 1814. Gibt mit überschüssigem Diazomethan in Äther bei —5° 2-Nitro-benzoyldiazomethan (E II 7, 605) und wenig ω -Chlor-2-nitro-acetophenon (ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* 60, 1366; A., *Z. ang. Ch.* 40, 1101; A., EL, AMENDE, *B.* 61, 1950). Gibt mit 2-Amino-selenophenol in Eisessig 2-[2-Nitro-phenyl]-benzselenazol (Syst. Nr. 4199); bei der Einw. auf die trockenen Zinksalze des 2-Amino-thiophenols und des 2-Amino-selenophenols erfolgt auch in der Kälte Explosion (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* 49, 2013). Beim Erhitzen mit Glykokoll auf 135° entsteht ein zwischen 175° und 190° schmelzendes, in Soda lösliches Produkt (v. AUWERS, CAUER, *B.* 61, 2406).

2-Nitro-benzamid $C_7H_5O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 373; E I 152). *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro- α -benzaloxim oder 2-Nitro- β -benzaloxim mit verd. Natronlauge (BRADY, GOLDSTEIN, *Soc.* 1926, 1924). — Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* 49, 2164.

2-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-2-nitro-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-Methyl-2-nitro-isobenzaloxim (E II 7, 187) mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* 1926, 2414). Beim Schütteln von 2-Nitro-benzoylchlorid mit wäbr. Methylamin-Lösung (BR., D., *Soc.* 1926, 2415). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 107°.

2-Nitro-benzaminoessigsäure, 2-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 374). *B.* Durch Schütteln einer wäbr. Lösung von Glycin-hydrochlorid mit einer Lösung von 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Magnesiumoxyd (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 170, 211). Findet sich in geringer Menge im Harn von Hunden nach oraler Verabreichung von 2-Nitro-zimtsäure (CHRISTOMANOS, *H.* 176, 74). — F: 191° (K., OE.).

[2-Nitro-benzoyl]-l(+)-glutaminsäure $C_{12}H_{12}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Glutaminsäure-hydrochlorid analog der vorangehenden Verbindung (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 170, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°. $[\alpha]_D^{20}$: +74,5° (Alkohol; c = 4). — Wird im Organismus des Hundes nach Verfütterung nicht verändert.

2-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 374). *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Nitro-benzonitril und Spuren von 4-Nitro-benzonitril beim Behandeln von Benzonitril mit Salpetersäure bei 0° (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 430). Aus 2-Nitro- α -benzaloxim oder 2-Nitro- β -benzaloxim durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester in 2n-Natronlauge in der Kälte (BRADY, McHUGH, *Soc.* 123, 1196, 1198). Neben 2-Nitro- β -benzaloxim bei Einw. von kalter 2n-Natronlauge auf O-Acetyl-2-nitro- β -benzaloxim (BR., McH., *Soc.* 127, 2423). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol + Essigester 2-Amino-benzamid (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 836). Läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen in siedendem Methanol oder Alkohol nicht verestern (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 172). Reagiert nicht mit Resorcin oder Phloroglucin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther (YAMASHITA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 180; *C.* 1928 II, 1561).

H 374, *Z.* 3 v. u. nach „o-Azoxybenzonitril“ füge hinzu „(REISSERT, GRUBE, *B.* 42, 3711).“

2-Nitro-benzhydroximsäurechlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot OH$ (H 375). *B.* Aus 2-Nitro- α -benzaloxim durch Behandeln mit überschüssigem Nitrosylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (RHEINOLDT, *A.* 451, 174). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 99—100°.

2-Nitro-benzoylhydrazin, 2-Nitro-benzhydrazid $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 375; E I 152). *B.* Neben überwiegenden Mengen N,N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin beim Eintragen von in Benzol gelöstem 2-Nitro-benzoylchlorid in eine Mischung von Hydrazinhydrat und Benzol (DANN, DAVIES, *Soc.* 1929, 1054). — Liefert beim Erwärmen mit 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) und etwas verd. Salzsäure in Alkohol 2-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AUWERS, *A.* 453, 228); bei der Einw. auf das Semicarbazon des 1-Benzoyloxymethylen-cyclohexanons-(2) in siedendem Alkohol erhält man 1-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., *A.* 453, 228). Beim Erwärmen mit 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) entsteht eine bei 137—140° schmelzende, grünlichgelbe, amorphe Substanz [vielleicht 2-Nitro-benzoylhydrazon des 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanons-(2)], die beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Salzsäure in 7-Methyl-2-[2-nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol übergeht (v. AU., *A.* 453, 236).

3-Methyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(2)-[2-nitro-benzoylhydrazon] $C_{22}H_{21}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_7(CH_3) : CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-1-benzoyloxy-methylen-cyclohexanon-(2) und 2-Nitro-benzhydrazid in Alkohol bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, *A.* 458, 236). — Gelblichgrünes Krystallpulver (aus Alkohol). *F.* 161°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol und wenig Salzsäure 7-Methyl-2-[2-nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol.

N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$ (*H* 375). *B.* Beim Eintragen einer Mischung von Hydrazinhydrat und Benzol in eine Lösung von 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol; bei umgekehrter Arbeitsweise entsteht daneben 2-Nitro-benzoylhydrazin (DANN, DAVIES, *Soc.* 1929, 1051, 1054). — Nadeln (aus Nitrobenzol), Tafeln (aus Eisessig). *F.* 298° (*D., D.*); verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel schwach (HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] 118, 148). Unlöslich in Wasser (*D., D.*). — Wird beim Aufbewahren am Licht braun (*D., D.*).

3-Nitro-benzoesäure, m-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (*H* 376; *E* I 153). *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von 3-Nitro-toluol, 3-Nitro-benzylalkohol oder 3-Nitro-benzaldehyd an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* 3, 405). Entsteht ferner aus 3-Nitro-benzaldehyd bei der Oxydation mit Luft in siedender Natronlauge (*I. G. Farbenind., D.R.P.* 494110; *C.* 1930 II, 2830; *Frdl.* 16, 370), bei der Einw. von Stickstofftetroxyd in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 460) und beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat und Natronlauge (HENRY, SHARP, *Soc.* 125, 1049). Aus 3-Nitro- β -benzaloxim-O-carbonsäureäthylester (*E* II 7, 195) (BRADY, McHUGH, *Soc.* 123, 1197) und aus 3-Nitro- β -benzaloxim-O-carbonsäure- α -naphthylamid (*Syst. Nr.* 1718) (BR., RIDGE, *Soc.* 123, 2172) beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge. Entsteht aus Benzoesäure bei der Einw. einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure (*D.* 1,502) (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* 47, 145) und bei der Behandlung mit Stickstoffpentoxyd in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei -15° bis -10° (COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 841).

Findet sich neben 3-Nitro-hippursäure im menschlichen Harn nach oraler Verabreichung von 3-Nitro-benzaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* 47, 298).

Physikalische Eigenschaften. Über die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Modifikation vgl. SCHAUM, *A.* 462, 206. Molekularwärme von fester 3-Nitro-benzoesäure zwischen 110,3° absol. (19,7 cal) und 343,7° absol. (50,0 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* 48, 1293; von fester 3-Nitro-benzoesäure bei 25°: 41,4 cal; beim Schmelzpunkt: 65,3 cal; von flüssiger 3-Nitro-benzoesäure beim Schmelzpunkt: 81,3 cal (A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286). Schmelzwärme: 4620 cal/Mol (A., L., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 179; *C.* 1929 II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0204 Mol in 1 Liter Lösung (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 365), bei 25°: 0,344, bei 35°: 0,418, bei 42°: 0,515 g in 100 g Wasser (YAJNIK, JAIN, NATH, *J. indian chem. Soc.* 2, 117; *C.* 1926 I, 569); zwischen 79,3° (4,57) und 104,8° (89,76 g in 100 g Lösung): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 987. Mischbarkeit mit Wasser bei Drucken zwischen 5 und 125 kg/cm²: TIMMERMAN, *J. Chim. phys.* 20, 506. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 109,0° (*Sl., E.*), 107,3° (*Tr.*). Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 76,8° (*Sl., E.*). Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener anorganischer Salze bei 35°: Y., J., N. 100 g Chloroform lösen bei 20° 4,07 g (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1926, 2469; CHALLENGER, PETERS, *Soc.* 1929, 2615). Löslichkeit (Mol in 1 Liter Lösung bei 25°) in trockenem Benzol: 0,1073, in mit Wasser gesättigtem Benzol: 0,1359 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180). Löslichkeit in Benzol zwischen 33° (1,95) und 121° (79,6) und in Heptan bei 103° (1,03) und 123,4° (2,07 g in 100 g Lösung): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 983, 988. Einfluß von 2-Nitro-benzoesäure und Salicylsäure auf die Löslichkeit in Benzol: Sz. Löslichkeit in Alkohol bei 25°: 3,50 Mol in 1 Liter Lösung (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 365). Bei 25° lösen sich 3,21 g in 100 g Glycerin (KAILAN, LIPKIN, *M.* 48, 509). Flockende Wirkung des 3-Nitro-benzooat-Ions auf Eisenhydroxydso: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Verteilung von 3-Nitro-benzoesäure bei 25° zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 229; SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1972; zwischen Wasser und Benzol: SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 179; zwischen Wasser und Toluol: SM., WH., *J. phys. Chem.* 33, 1960; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* 25, 222; zwischen Wasser und Äther: SM., *J. phys. Chem.* 25, 623.

Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 17; *C.* 1928 I, 166. Partialdruck des Dampfes über der gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SIDGWICK, *Soc.* 117, 404; *Sl., EWBANK, Soc.* 119, 998; vgl. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3145. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHLOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 69; *Ж.* 60, 108; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708.

Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503; in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 142; in Anilin bei Gegenwart von Diäthylbenzylamin, α -Picolin und symm. Kollidin bei 25°: G., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 257; vgl. a. G., *Ph. Ch.* **99**, 134. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 606. Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenem pH bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261. EMK der Kette Silber/Silber-3-nitro-benzoat/3-Nitro-benzoesäure/Chinhydron (fest)/Platin bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* **102**, 51. Einfluß von 3-Nitro-benzoesäure auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilin-Lösung und von p,p'-Diazoamino-toluol in p-Toluidin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 252; Go., O., *Ph. Ch.* [A] **143**, 364.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure entsteht Oxalsäure (FICHTER, BONHÖTE, *Helv.* **3**, 405). Geschwindigkeit der Oxydation in alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* **61**, 656, 662; *C.* **1931** II, 428. Gibt beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat in wäßr. Lösung hauptsächlich Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr geringe Mengen Ammoniak (RICCA, *G.* **57**, 272). Wird bei Gegenwart von Platinschwartz in Eisessig (KARIYONE, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 515, 1—2; *C.* **1925** I, 2377) oder bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095) zu 3-Amino-benzoesäure hydriert. Reduktion zu 3-Amino-benzoesäure erfolgt auch bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (E. MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 281; vgl. dagegen CURTIUS, *J. pr.* [2] **76** [1907], 234). Geschwindigkeit der Veresterung bei 25° in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Isobutylalkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **124**, 30; mit absolutem und wasserhaltigem Glykol und Glycerin: KAILAN, LIPKIN, *M.* **48**, 509; KAI., KRAKAUER, *M.* **49**, 354. 3-Nitro-benzoesäure gibt beim Kochen mit ca. 1,2 Mol Oxalylchlorid Oxalsäure-bis-[3-nitro-benzoesäure-anhydrid] (E I 154) (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40** [1918], 424); das Natriumsalz gibt in siedendem Benzol mit $\frac{1}{2}$ Mol Oxalylchlorid [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid, mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid 3-Nitro-benzoylchlorid (A., ULICH, *Am. Soc.* **42**, 606).

Wird nach Verfütterung an Kaninchen unverändert wieder ausgeschieden (ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Mikrochemischer Nachweis, auch neben 2- und 4-Nitro-benzoesäure: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 365. Über Bestimmung neben 2- und 4-Nitro-benzoesäure durch Reduktion zu den entsprechenden Aminosäuren und nachfolgende Titration mit Brom vgl. FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505; BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2469; BA., *Soc.* **1927**, 569. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; M., KRISTEN, *B.* **56**, 1946.

Salze der 3-Nitro-benzoesäure. Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_4N + NH_2 \cdot OH$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 137° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Hydrazinsalz $C_7H_5O_4N + N_2H_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (E. MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 280). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natriumsalz $NaC_7H_4O_4N + 3H_2O$ (H 377; E I 153). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 112; in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 133. — Bariumsalz $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 4H_2O$ (H 378). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,377, bei 100° 5,2 g wasserhaltiges Salz (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2469). — Eisen(III)-salze. Zur Konstitution vgl. WEINLAND, HERGET, *Ar.* **1924**, 171; REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **114**, 65. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6 \cdot OH$. B. Aus Eisen(III)-chlorid und Natrium-3-nitro-benzoat in Wasser (W., H., *Ar.* **1924**, 174). Fleischrotes Pulver. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6 \cdot (OH)_3$. B. Beim Aufbewahren des vorangehenden Salzes in Alkohol (W., H.). Fleischrotes Pulver. Geht beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischen Mineralsäuren in die entsprechenden Salze $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6 \cdot (OH)Cl$ (braunrote Krystalle), $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6 \cdot (OH)(ClO_4)$ + H_2O (rotbraune Krystalle) und $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6 \cdot (OH)_2(NO_3)$ (rotbraune Krystalle) über (W., H.).

3-Nitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[3-nitro-benzoat] $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 378; E I 153). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von 3-Nitro-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172). — Wird bei Gegenwart von Platinoxid in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck rasch zu 3-Amino-benzoesäure-methylester hydriert (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095).

3-Nitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[3-nitro-benzoat] $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 378; E I 154). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 3-Nitro-benzonitril in absol. Alkohol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172). — F: 47°

(AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 432). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 450, 18; *Ar.* 1929, 544.

3-Nitro-benzoesäure-butylester, Butyl-[3-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Flüssigkeit (BRILL, *Am. Soc.* 43, 1323).

[β,β,β -Trichlor-tert.-butyl]-[3-nitro-benzoat], 3-Nitro-benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton-[3-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von gepulvertem Chloreton-benzoat in überschüssige starke Salpetersäure unterhalb 50° (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1761). Beim Erwärmen von Chloreton mit 1 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid (*A.*, *Bl.*). — Plättchen (aus Alkohol). *F.*: 87°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

[β,β,β -Tribrom-tert.-butyl]-[3-nitro-benzoat], 3-Nitro-benzoat des Acetonbromoforms, Brometon-[3-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1761). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 121°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

3-Nitro-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester], 3-Nitro-benzoat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{18}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Blaßgelbe Flüssigkeit-Kp₁₀: 212° (RULE, NUMBERS, *Soc.* 1926, 2121). D_{20}^{25} : 1,0725; D_{20}^{24} : 1,0587; D_{20}^{27} : 1,0453; D_{20}^{28} : 1,0238. $[\alpha]_D^{20}$: +38,61°; $[\alpha]_D^{20}$: +34,74° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +36,9° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 90° und der alkoh. Lösung bei 20,2° ($\lambda = 589,3, 578,0$ und $546,1 \mu\mu$): *R.*, *N.*

3-Nitro-benzoesäure-cyclohexylester, Cyclohexyl-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. Flüssig (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 126; *C.* 1927 II, 1562).

3-Nitro-benzoat des di-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Flüssig (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 129; *C.* 1927 II, 1562).

3-Nitro-benzoat des di-trans(?)1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Flüssig (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 132; *C.* 1927 II, 1562).

3-Nitro-benzoesäure-1-menthylester, [1-Menthyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (*H* 378; *E* I 154). *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzoesäure-äthylester mit einer Lösung von Natrium in 1-Menthol auf 90° bei 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 2056). — Kp₁₀: 228°. $[\alpha]_D^{25}$: -77,5° (Alkohol; c = 1,6).

3-Nitro-benzoesäure-dl(?)-isobornylester $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure und dl(?)-Isoborneol in Pyridin (MEERWEIN, *A.* 453, 46). — Tafeln (aus Methanol). *F.*: 78—78,5°. — Verändert sich nicht bei 1/2-stdg. Kochen mit Cymol (*M.*, *A.* 453, 30). Lagert sich in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bei höherer Temperatur in das 3-Nitro-benzoat des Camphenhydrats (s. u.) um, das sofort weiter in Camphen und 3-Nitro-benzoesäure zerfällt; Geschwindigkeit dieser Reaktion in Benzol bei 180°, in Brombenzol bei 155° und in Nitrobenzol und Benzonitril bei 100°: *M.*, *A.* 453, 31.

3-Nitro-benzoat des Camphenhydrats $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Kochen von Camphenhydrat mit Kalium in Toluol und Umsetzung der entstandenen Kaliumverbindung mit 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (MEERWEIN, *A.* 453, 46). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). *F.*: 86—86,5°. — Zerfällt bei 1/2-stdg. Kochen mit Cymol quantitativ in Camphen und 3-Nitro-benzoesäure (*M.*, *A.* 453, 30). Lagert sich bei Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in organischen Lösungsmitteln bei 20° rasch in 3-Nitro-benzoesäure-isobornylester um (*M.*, *A.* 453, 31).

3-Nitro-benzoesäure-phenylester, Phenyl-[3-nitro-benzoat] $C_{15}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Phenol mit 1 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid auf 95° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 751, 762) oder mit [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid in 1%iger Natronlauge auf 95° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1007). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 97,5—98° (*B.*, *G.*), 99° (*Au.*, *Th.*). Leicht löslich in Äther (*Au.*, *Th.*).

3-Nitro-benzoesäure-[2,4-dichlor-phenylester], [2,4-Dichlor-phenyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_7O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 115—116° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 522). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (*D.*: 1,5) unterhalb 30° 3-Nitro-benzoesäure-[4,6-dichlor-3-nitro-phenylester].

3-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-phenylester], [2-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_9O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (*H* 379). *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 3-Nitro-benzoesäure und 2-Nitro-phenol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; *C.* 1924 II, 2152). — *F.*: 129°.

3-Nitro-benzoesäure-[4,6-dichlor-2-nitro-phenylester] $C_{13}H_6O_6N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4,6-Dichlor-2-nitro-phenol und 3-Nitro-benzoylchlorid (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 522). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 149—150°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-4,6-dichlor-3-nitro-phenylester $C_{15}H_6O_6N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4,6-Dichlor-3-nitro-phenol und 3-Nitro-benzoylchlorid in warmer alkalischer Lösung (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 522). Durch Nitrierung von [2,4-Dichlor-phenyl]-benzoat, [4,6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-benzoat oder [2,4-Dichlor-phenyl]-[3-nitro-benzoat] mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° (GR., T., SH., *Soc.* 1929, 521, 522). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 154°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-o-tolyester, o-Tolyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol und 3-Nitro-benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge bei 30–40° (HÄNGGI, *Helv.* 4, 24). — Mikroskopische Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 96,5–97,5°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-m-tolyester, m-Tolyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HÄNGGI, *Helv.* 4, 24). — Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 63–64°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, mäßig in Petroläther.

3-Nitro-benzoesäure-p-tolyester, p-Tolyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HÄNGGI, *Helv.* 4, 25). — Prismen (aus Aceton + Wasser). *F.*: 77–78°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, mäßig in Petroläther.

3-Nitro-benzoesäure-benzylester, Benzyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Benzylalkohol in trockenem Äther (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* 43, 364). Beim Erhitzen eines Gemisches aus 3-Nitro-benzoesäure, Natrium-3-nitro-benzoat und Benzylchlorid auf 170–180° (SH., R., *Am. Soc.* 43, 365). — Gelbliche Flüssigkeit. *Kp*₇₆₀: 308°.

α-Amyrin-[3-nitro-benzoat] $C_{37}H_{53}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). *F.*: 233° (DISCHENDORFER, *M.* 46, 405). $[\alpha]_D^{25}$: +98,2° (Benzol; *p* = 3). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Benzol, schwer in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Methanol und Petroläther. Thermische Analyse des Systems mit β-Amyrin-[3-nitro-benzoat] (Mischkrystallbildung): *D.*, *M.* 46, 408. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Die Lösung in Chloroform gibt auf Zusatz von wenig Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure eine schwache rote Färbung.

β-Amyrin-[3-nitro-benzoat] $C_{37}H_{53}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 100° schwach gelblich; *F.*: 236° (DISCHENDORFER, *M.* 46, 406). $[\alpha]_D^{25}$: +96,1° (Benzol; *p* = 2,4). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in siedendem Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Methanol und Petroläther. Thermische Analyse des Systems mit α-Amyrin-[3-nitro-benzoat] (Mischkrystallbildung): *D.*, *M.* 46, 408. — Die Lösung in Chloroform gibt auf Zusatz von wenig Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure eine blaustichige rote Färbung.

3-Nitro-benzoesäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 3-Nitro-benzoesäure und β-Naphthol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 191; *C.* 1924 II, 2152). — Nadeln. *F.*: 134°.

6-Chlor-naphthol-(2)-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus 6-Chlor-naphthol-(2) und 3-Nitro-benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge bei 50–60° (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* 12, 1049). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 146–147°.

8-Chlor-naphthol-(2)-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* 12, 1050). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). *F.*: 176°.

3-Nitro-benzoat des 1-[4-Oxy-phenyl]-hydrindens $C_{22}H_{14}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot HC < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 96–97° (COURTOT, *C. r.* 187, 662).

3-Nitro-benzoat des „Dimethylaminotriäthylalkohols“ $C_{15}H_{22}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{22}O_6N_2 + HCl$. *B.* Aus „Dimethylaminotriäthylalkohol“ (E II 4, 719) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1053). Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.*: 83–84°.

β-[3-Nitro-benzoyloxy]-β'-dimethylamino-diäthyläther $C_{13}H_{18}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{13}H_{18}O_6N_2 + HCl$. *B.* Aus β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1052). Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.*: 142°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

[β -Dimethylamino-äthyl]-[β -(3-nitro-benzoyloxy)- β -methyl-butyl]-äther $C_{16}H_{24}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{24}O_5N_2 + HCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1056). Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

Nitrohydrochinon-bis-[3(?) -nitro-benzoat] $C_{20}H_{11}O_{10}N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Nitrohydrochinon-dibenzoat beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in der Kälte (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 945). — Krystalle (aus Eisessig). F: 214° bis 215°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

2,6-Dinitro-hydrochinon-4-[3-nitro-benzoat] $C_{15}H_7O_9N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat oder 2,6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat mit konz. Salpetersäure unter Eiskühlung (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 945). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Das Natriumsalz ist ziegelrot.

2,6-Dinitro-hydrochinon-bis-[3-nitro-benzoat] $C_{20}H_{10}O_{12}N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Hydrochinon-dibenzoat und kalter konzentrierter Salpetersäure (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 946). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, unlöslich in kalten Alkaliläugen.

6-[3-Nitro-benzoyloxy]-3,4'-dimethyl-diphenyläther $C_{21}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3,4'-dimethyl-diphenyläther und 3-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin bei 70° (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* 55, 3130). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal. F: 80°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, leicht in Äther und in heißem Alkohol und Petroläther.

Betulin-bis-[3-nitro-benzoat] $C_{44}H_{56}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 267—268° (unkorr.) (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 244). $[\alpha]_D^{25} + 38,4^\circ$ (Chloroform; $p = 1,6$). Fast unlöslich in Aceton, Petroläther, Äther und Essigester, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, löslich in siedendem Tetrachlorkohlentstoff und Pyridin, leicht löslich in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Glycerin-tris-[3-nitro-benzoat] $C_{24}H_{17}O_{12}N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_3CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Umsetzung von Glycerin mit je 3 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid und Chinolin in wenig Chloroform bei 40° unter Ausschluß von Feuchtigkeit (STATHER, *B.* 57, 1392). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 130° (korr.). Leicht löslich in warmem Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

3-Nitro-benzoessäure-[α -brom-benzylester], [α -Brom-benzyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 94—96°.

Benzoessäure-[3-nitro-benzoessäure]-anhydrid $C_{14}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 380). *B.* Läßt sich aus Benzoylchlorid und 3-nitro-benzoesäurem Natrium nur in Aceton-Lösung unter Kühlung herstellen (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1003; vgl. *B.* 57, 426).

[3-Nitro-benzoessäure]-anhydrid $C_{14}H_9O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (H 380; E I 154). *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 3-Nitro-benzoessäure mit 20 Tln. Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 432). Beim Kochen von Natrium-3-nitro-benzoat mit $\frac{1}{2}$ Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULLICH, *Am. Soc.* 42, 607). Über die Bildung durch Einw. von Basen auf 3-Nitro-benzoylchlorid (E I 154) vgl. a. STATHER, *B.* 57, 1393. — Prismen (aus Methanol oder Aceton + Wasser). F: 159—160° (AU., TH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform und in warmem Benzol (AU., TH.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol und mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2162. Gibt beim Kochen mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid 3-Nitro-benzoylchlorid (AD., U., *Am. Soc.* 42, 606).

O-[3-Nitro-benzoyl]-[l(+)-milchsäure]-methylester $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von l(-)-Milchsäuremethylester (E II 3, 184) mit 3-Nitro-benzoylchlorid (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* 1929, 2050). — Siedet unter 8 mm Druck bei 180° bis 196°, anscheinend unter Racemisierung.

Trimethyl-[β -(3-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, [3-Nitro-benzoyl]-cholin $C_{12}H_{18}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

[γ -Diäthylamino-propyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und γ -Diäthylamino-propylalkohol in Benzol (KAMM, *Am. Soc.* 42, 1032). F: 139—140°.

Tris-[3-nitro-benzoyl]-[N-cerebronyl-sphingosin] $C_{63}H_{93}O_{13}N_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_{21} \cdot CH_3$). *B.* Aus N-Cerebronyl-sphingosin (vgl. E II 4, 758) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform (KLENK, *H.* 153, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Äther und Aceton.

Bis-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd, 3,3'-Dinitro-dibenzoylperoxyd $C_{14}H_8O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2$ (H 381; E I 154). Darstellung durch Nitrierung von Dibenzoylperoxyd mit Salpeterschwefelsäure (H 381; E I 154): GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 293. — Liefert bei längerem Kochen mit Benzol 3-Nitro-benzoesäure, 3-Nitro-diphenyl, Kohlendioxyd und geringe Mengen harziger Produkte.

3-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_5O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 381). *B.* Beim Kochen von Natrium-3-nitro-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol oder von [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). Neben sehr wenig 4-Nitro-benzoylchlorid durch Einw. von Stickstoffpentoxyd auf Benzoylchlorid in Gegenwart von Phosphorperoxyd in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 839). Zur Bildung aus 3-Nitro-benzoesäure durch Behandlung mit Thionylchlorid (H 381) vgl. McMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 147. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäbr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 526. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665; der Reaktion mit Phenol bei 95°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 751. Gibt mit überschüssigem Diazomethan in Äther eine Verbindung $C_8H_8O_3NCl$ (stechend riechende braune Prismen aus Alkohol + Benzol, F: 97°), die sich mit Natriumacetat in Alkohol zu einer Verbindung $C_{10}H_8O_6N$ (braune Nadeln aus Alkohol; F: 119°) umsetzt (DALE, NIERENSTEIN, *B.* 60, 1027). Liefert beim Verschmelzen mit dem Zinksalz des 2-Amino-selenophenols bei 100° 2-[3-Nitro-phenyl]-benzselenazol (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* 49, 2013).

3-Nitro-benzoylbromid $C_7H_5O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Beim Kochen von Natrium-3-nitro-benzoat mit Phosphorpentabromid oder Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609, 610). — Gelbliche Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 42—43°. Kp_{18} : 165—167°.

3-Nitro-benzamid $C_7H_5O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 381; E I 155). *B.* Neben 3-Nitro- β -benzaldoxim bei mehrstündigem Erwärmen von 3-Nitro- α -benzaldoxim mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, WHITEHEAD, *Soc.* 1927, 2936). Bei der Einw. von Ammoniumcyanid auf 3,3'-Dinitro-benzil in verd. Alkohol unter Kühlung (DAKIN, HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 55, 491). Zur Bildung durch Nitrierung von Benzamid (H 381) vgl. COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 841.

3-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-3-nitro-benzamid $C_8H_9O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 381). *B.* Aus 3-Nitro-benzaldoxim-N-methyläther beim Erwärmen mit Acetanhydrid oder beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 168—170° (BRADY, DUNN, *Soc.* 1926, 2414, 2416).

3-Nitro-benzoesäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-3-nitro-benzamid $C_9H_{11}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Dimethylamin in verd. Kalilauge (SPÄTH, MOSETTIG, *A.* 433, 151) oder in kalter 2n-Natronlauge bei Gegenwart von Äther (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2270). — Krystalle (aus Benzin), Prismen (aus Petroläther). F: 84—85° (Sp., M.), 81° (B., P.).

3-Nitro-benzoesäure-isoamylamid, N-Isoamyl-3-nitro-benzamid $C_{12}H_{19}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. Krystalle. F: 81—82° (SPÄTH, PROKOPF, *B.* 57, 479).

4-[3-Nitro-benzamino]-2-methyl-buten-(2), N-[γ,γ -Dimethyl-allyl]-3-nitro-benzamid $C_{12}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100° (SPÄTH, SPITZY, *B.* 58, 2278).

N-[γ,γ -Dimethyl-allyl]-N',N''-bis-[3-nitro-benzoyl]-guanidin, Bis-[3-nitro-benzoyl]-galegin $C_{20}H_{19}O_6N_5 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH)_2C:N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Galegin (E II 4, 672) und 3-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (SPÄTH, SPITZY, *B.* 58, 2279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°.

3-Nitro-benzaminoessigsäure, 3-Nitro-hippursäure $C_8H_7O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 383). *B.* Findet sich neben 3-Nitro-benzoesäure im menschlichen Harn nach Einnahme von 3-Nitro-benzaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* 47, 298).

¹⁾ Zur Konstitution des Sphingosins vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] CARTER, Mitarb., *J. biol. Chem.* 170 [1947], 285; *Chem. Abstr.* 42 [1948], 118.

3-Nitro-hippursäure-azid $C_6H_4O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ (E I 156). Liefert beim Kochen mit Anilin oder beim Behandeln mit Anilin in kaltem Benzol 3-Nitro-hippursäure-anilid (E I 12, 285); beim Kochen mit Anilin in Benzol entsteht N-[3-Nitro-hippenyl]-N'-phenylbarnstoff (E I 12, 233) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 89 [1914], 493).

[α -(3-Nitro-benzamino)-butyryl]-glycin $C_{13}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus dl-[α -Amino-butyryl]-glycin in verd. Natronlauge und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* 10, 149; C. 1929 I, 2313). — Krystalle (aus Wasser). F: 204°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., H., *Fermentf.* 10, 155. — Wird durch Erepsin nicht gespalten. Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase: A., H., *Fermentf.* 10, 156, 157.

[3-Nitro-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther und l(—)-Asparagin bei Gegenwart von 1 n-Natronlauge (BERLINGOZZI, G. 57, 818). — Krystalle. F: 176°. Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +12,6° (Wasser; p = 4).

[3-Nitro-benzoyl]-d(+)-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Analog [3-Nitro-benzoyl]-l(—)-asparagin (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 1039). — F: 176°. $[M]_D^{20}$: —35,1°.

[3-Nitro-benzoyl]-dl-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus gleichen Teilen der optischen Antipoden in alkal. Lösung (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 1039). — Tafeln (aus Wasser). F: 191° (Zers.).

1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-propan, N,N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-trimethyldiamin $C_{17}H_{16}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus Trimethyldiamin und 3-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* 161, 71; vgl. WREDE, *H.* 158, 312). — Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 212—213°.

1.4-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan, N,N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-tetramethyldiamin, N,N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-putrescin $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 156). — Krystalle (aus Pyridin). F: 246° (unkorr.).

N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[3-nitro-benzoyl]-tetramethyldiamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[3-nitro-benzoyl]-putrescin $C_{20}H_{22}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* 163, 225). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 118°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

N-[γ -(3-Nitro-benzamino)-propyl]-N,N'-bis-[3-nitro-benzoyl]-tetramethyldiamin, Tris-[3-nitro-benzoyl]-spermidin $C_{28}H_{26}O_9N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus Spermidin (E II 4, 704) und 3-Nitro-benzoylchlorid in 1 n-Natronlauge (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* 21, 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—150°.

Tetrakis-[3-nitro-benzoyl]-spermin $C_{38}H_{38}O_{12}N_8 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(?)$. B. Aus Spermin (E II 4, 704) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Natronlauge oder besser in Natriumdicarbonat-Lösung (WREDE, *H.* 188, 130). — Gelbliche Plättchen (aus Alkohol). F: 171° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.2-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog 1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-propan (s. o.) (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (unkorr.).

1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 157). — Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 199° (unkorr.).

2.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan vom Schmelzpunkt 238° $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — B. Neben dem bei 320° schmelzenden Stereoisomeren aus 2.3-Diamino-butan¹⁾ und 3-Nitro-benzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 157). — Krystalle (aus Methanol). F: 238° (unkorr.). Löslich in warmem Methanol.

2.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan vom Schmelzpunkt 320° $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)]_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Pyridin + Wasser). F: 320° (unkorr.) (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 157). Löslich in Pyridin, unlöslich in Methanol.

1.2-Bis-[3-nitro-benzamino]-2-methyl-propan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — B. Aus 1.2-Diamino-2-methyl-propan und 3-Nitro-benzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge

¹⁾ Vgl. dazu S. 188 Anm.

(STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 160). — Krystalle (aus Methanol). F: 145° (unkorr.). — Geht beim Kochen mit Alkohol in eine bei 174° schmelzende isomere Verbindung $C_{18}H_{18}O_6N_4$ über.

1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-2-methyl-propan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1.3-Diamino-2-methyl-propan und 3-Nitro-benzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 159). — Krystalle (aus Pyridin). F: 182° (unkorr.).

1.5-Bis-[3-nitro-benzamino]-pentan, N,N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-pentamethylendiamin, N,N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-cadaverin $C_{19}H_{20}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WREDE, *H.* 138, 132). — Gelbliche Nadeln. F: 188° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

γ -[Propyl-(3-nitro-benzoyl)-amino]-propylarsonsäure $C_{13}H_{19}O_6N_2As = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO_3H_2$. *B.* Aus γ -Propylamino-propylarsonsäure und 3-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (GOUGH, KING, *Soc.* 1928, 2441). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132—134°.

γ -[n-Hexyl-(3-nitro-benzoyl)-amino]-propylarsonsäure $C_{16}H_{25}O_6N_2As = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N([CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO_3H_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GOUGH, KING, *Soc.* 1928, 2442). — Tafeln. F: 118—120°.

3-Nitro-benzonitril $C_7H_5O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 385; E I 156). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von Benzonitril (H 385) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 430; FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2239. Neben wenig 3-Nitro-anilin beim Eintragen von 3-Nitro-benzaldehyd in eine Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol und Zufügen von wenig konz. Schwefelsäure in der Kälte (SCHMIDT, *Acta Acad. Abo.* 2, Nr. 7, S. 37; *C.* 1925 I, 1573). Aus 3-Nitro- β -benzaldoxim bei der Einw. von Acetylchlorid in Pyridin bei 0° (BRADY, McHUGH, *Soc.* 127, 2421) oder bei der Umsetzung mit Chlorameisensäureäthylester in 2n-Natronlauge in der Kälte (BR., McH., *Soc.* 123, 1198). Neben 3-Nitro- β -benzaldoxim bei der Hydrolyse von 3-Nitro- β -benzaldoxim-O-acetat mit kalter 2n-Natronlauge (BR., McH., *Soc.* 127, 2423; HAUSER, SULLIVAN, *Am. Soc.* 55 [1933], 4613). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol ein amorphes Produkt, das beim Behandeln mit Acetanhydrid in 3-Acetamino-benzaldehyd übergeht (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 835). Gibt beim Kochen mit Methanol oder Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff 3-Nitro-benzoesäure-methylester bzw. -äthylester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 172).

3-Nitro-benzamidin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (H 386; E I 156). *B.* Durch Eintragen von Benzamidinnitrat in konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* 1926, 802). — $C_7H_7O_2N_3 + HCl$. F: 251° (korr.).

N,N,N'-Trimethyl-3-nitro-benzamidin $C_{10}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf N,N,N'-Trimethyl-benzamidin-nitrat erst in der Kälte, zuletzt bei 100° (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* 1926, 803). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 3-Nitro-benzoesäure. — $C_{10}H_{13}O_2N_3 + HI$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 243° bis 246° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Aceton.

dl-Piperiton- α -oxim-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_4(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Piperiton- α -oxim und 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther (READ, SMITH, BENTIVOGLIO, *Soc.* 121, 592). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°.

3-Nitro- α -benzaldoxim-[3-nitro-benzoat] (?) $C_{14}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(?)$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Nitro- α -benzaldoxim mit Jod und Sodalösung in Benzol + Äther (CIUSA, PARISI, *G.* 53, 670). — Nadeln (aus Eisessig). F: 180°.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylester, N-[3-Nitro-benzoyloxy]-urethan $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Carboxyhydroxamsäureäthylesters und 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 88—89°. — $AgC_{10}H_9O_6N_2$. Ist in Gegenwart von Äther gelb, in trockenem Zustand farblos. Schwer löslich in Chloroform und Benzol (mit gelber Farbe), unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-propylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Äthylester (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 59°. — $AgC_{11}H_{11}O_6N_2$. Gleicht dem Silbersalz des Äthylesters.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-butylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 44°. — $AgC_{12}H_{13}O_6N_2$. Gleicht dem Silbersalz des Äthylesters.

N - [3-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylesters und Äthyljodid in Äther, Chloroform oder Ligroin unter Ausschluß von Licht (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 67—68°.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-propylester $C_{13}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 38°.

N - [3-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-butylester $C_{14}H_{18}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 57°.

3-Nitro-benzhydroxamsäure $C_7H_5O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ (H 387). Setzt sich mit Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur nicht um (JONES, BURNS, *Am. Soc.* 47, 2973).

3-Nitro-benzhydroximsäurechlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot OH$ (H 388). *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf 3-Nitro- α - oder β -benzaldoxim in absol. Äther unter Kühlung (RHEINOLDT, *A.* 451, 175). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 99,5—100° (RH.). — Liefert bei der Einw. von Dimethylamin in kaltem Alkohol N,N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim (s. u.) und Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan (Syst. Nr. 4496) (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2269).

Methyläther des 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorids $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf O-Methyl-3-nitro-benzamidoxim (s. u.) in konz. Salzsäure (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2270). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51°.

N,N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim $C_9H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan bei der Einw. von Dimethylamin auf 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorid (s. o.) in absol. Alkohol unter Eiskühlung (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2269). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 160°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in 2n-Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol 3-Nitro-benzoesäure-dimethylamid und N-Methyl-hydroxylamin. Gibt mit Natriumäthylat-Lösung eine tiefrote Färbung, die beim Zufügen von Wasser verschwindet.

N-Methyl-N-äthyl-3-nitro-benzamidoxim $C_{10}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyläthylamin auf 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorid in Alkohol unter Eiskühlung (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2271). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 123°.

O-Methyl-3-nitro-benzamidoxim $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : N \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmoptrope Form. *B.* Aus 3-Nitro-benzamidoxim und Dimethylsulfat in Natronlauge (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2270). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure den Methyläther des 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorids (s. o.).

N,N-Dimethyl-O-benzoyl-3-nitro-benzamidoxim $C_{16}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N,N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim und Benzoylchlorid in 2n-Natronlauge (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2270). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152°.

N,N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim-O-carbonsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf N,N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim in Chloroform (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2271). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol und Petroläther). F: 94°. — Zersetzt sich bei kurzem Erhitzen auf 180° teilweise.

N-Methyl-N-äthyl-3-nitro-benzamidoxim-O-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf N-Methyl-N-äthyl-3-nitro-benzamidoxim in Chloroform (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2271). — Prismen (aus Benzol und Petroläther). F: 87°. — Wird bei kurzem Erhitzen auf 160° nicht verändert.

3-Nitro-benznitrolsäure $C_7H_5O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 3-Nitro- α -benzaldoxim mit Stickoxyden in Äther (CRUSA, PARISI, *G.* 53, 145, 148) oder mit Stickstofftetroxyd in Äther unter Kühlung (RUGGERI, *G.* 53, 696). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 89° (Zers.) (R.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, fast unlöslich in kaltem Ligroin (R.). — Wird durch Alkalilaugen bei kurzer Einw. nicht verändert, bei längerer Einw. völlig zersetzt (R.). Bei der Einw. von Alkalicarbonat-Lösungen sowie beim Erwärmen mit einigen organischen Lösungsmitteln erhält man 3,5-Bis-[3-nitro-phenyl]-1,2,4-oxdiazol und Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan (R.).

O-Benzoyl-3-nitro-benznitrolsäure $C_{14}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benznitrolsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (RUGGERI, *G.* 53, 697). —

Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 145°. Löslich in kaltem Aceton und Chloroform, schwer löslich in warmem Benzol, sehr schwer in Äther und Alkohol und in heißem Ligroin.

3-Nitro-benzoylhydrazin, 3-Nitro-benzhydrazid $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 388; E I 156). F: 153—154° (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* 47, 1755). — Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak 3-Nitro-benzaldehyd und 3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] (KALB, GROSS, *B.* 59, 733).

Acetaldehyd - [3-nitro-benzoylhydrazon] $C_6H_5O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 151—152° (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* 47, 1756). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Benzol.

Pentadecylaldehyd - [3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{22}H_{45}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. Schuppen. F: 102° (LANDA, *Bl.* [4] 37, 1237). Schwer löslich in Äther, in der Wärme leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 157). *B.* Neben 3-Nitro-benzaldehyd bei der Oxydation von 3-Nitro-benzoylhydrazin mit 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak (KALB, GROSS, *B.* 59, 733).

3-Nitro-phenylacetaldehyd - [3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 173° (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 102).

4-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd - [3-nitro-benzoylhydrazon], Bourbonal-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. F: 188—189° (PARTZKER, JUNGKUNZ, *Z. Unters. Lebensm.* 55, 443; *C.* 1928 II, 1726).

4-Nitro-benzoesäure, p-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 389; E I 157). *B.* Über Bildung bei der Einw. von Salpetersäure auf Toluol (H 389) unter verschiedenen Bedingungen vgl. ASKENASY, ELÖD, *A.* 461, 117; DAVIS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 600; BLECHTA, PÁTEK, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* 22, 314; *C.* 1928 I, 780. Bildet sich aus 4-Nitro-toluol (vgl. H 389) bei der Oxydation mit Luft in Gegenwart von Zinnvanadat bei 270—300° (MAXTED, DUNSBY, *Soc.* 1928, 1440), bei der elektrolytischen Oxydation in salpetersaurer Lösung oberhalb 60° (DUNBROOK, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* 45, 83, 94; *C.* 1924 II, 2838), beim Erhitzen mit quecksilberhaltiger Salpetersäure (BL., P.) oder beim Erhitzen mit 22,5%iger Salpetersäure auf 180—185° unter 15 Atm. Sauerstoffdruck (ASKENASY, ELÖD, *A.* 461, 123). Bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Nitro-benzylalkohol oder 4-Nitro-benzaldehyd an Platin-Anoden in schwefelsaurer Lösung (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* 3, 398). Entsteht ferner aus 4-Nitro-benzaldehyd bei der Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in siedender Natronlauge (Ausbeute 96%) (I. G. Farbenind., D.R.P. 494110; *C.* 1930 II, 2830; *Frdl.* 16, 370) und beim Behandeln mit Stickstofftetroxyd in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 460). Findet sich neben 4-Nitro-hippursäure im menschlichen Harn nach Einnahme von 4-Nitro-benzaldehyd (SHEERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* 47, 299).

Darst. durch Oxydation von 4-Nitro-toluol mit Chromschwefelsäure oder Permanganat: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 161, 228.

Physikalische Eigenschaften. Molekularwärme von fester 4-Nitro-benzoesäure zwischen 110,3° absol. (20,5 cal) und 343,7° absol. (51,3 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* 48, 1293; von fester 4-Nitro-benzoesäure bei 25°: 43,1 cal; beim Schmelzpunkt: 72,6 cal; von flüssiger 4-Nitro-benzoesäure beim Schmelzpunkt: 75,0 cal (A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286). Schmelzwärme: 8820 cal/Mol (A., L., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHELEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 180; *C.* 1929 II, 2152. Dipolmoment bei 25°: 3,5 D (in Benzol-Lösung ermittelt) (WILLIAMS, *Phys. Z.* 29 [1928], 684; *Am. Soc.* 50, 2351).

Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 25° 0,0016 Mol/l (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 365), bei 100° 0,29 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 403). 100 g Wasser lösen bei 25° 0,028, bei 35° 0,025, bei 42° 0,022 g (YAJNIK, JAIN, NATH, *J. indian chem. Soc.* 2, 117; *C.* 1926 I, 569). Löslichkeit in Wasser zwischen 153° und 184,8°: ST., EWBANK, *Soc.* 119, 987. Einfluß verschiedener Salze auf die Löslichkeit in Wasser bei 35°: Y., J., N. 100 g Chloroform lösen bei 20° 0,101 g (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1926, 2469; CHALLENGER, PETERS, *Soc.* 1929, 2615). 4-Nitro-benzoesäure ist unlöslich in Tetrachloräthylen (WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 6; *C.* 1928 I, 166). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Heptan bei 179°: 1,04; in Benzol zwischen 164,5° (9,45) und 222° (82,1): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 983, 988. Löslichkeit bei 25° in Alkohol: 0,138 Mol/l (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 365); in trockenem Äther: 0,0413 Mol/l; in mit Wasser gesättigtem Äther: 0,1071 Mol/l (STRÖMHOLM, zit. bei SZYSKOWSKI, *Ph. Ch.* 181, 183). 1 Liter Glycerin löst bei 25° 0,03 Mol (KÄLLAN, LIPKIN, *M.* 48, 513). Verteilung zwischen Wasser und Xylol, Toluol oder Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.*

25, 222, 230; SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1960, 1972. Flockende Wirkung des 4-Nitrobenzoat-Ions auf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786.

Schmelzpunkte einiger Gemische mit 2-Nitrobenzoesäure: REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* **42**, 1477. Schmelzdiagramm des Systems mit p-Toluylsäure: JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 602. Partialdruck über der gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SIDGWICK, *Soc.* **117**, 403; S., EWBANK, *Soc.* **119**, 998; vgl. dagegen VIRTANEN, PULKKI, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 25, S. 17. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; *Ж.* **60**, 108; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708.

Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. EMK der Kette Silber/Silber-4-nitrobenzoat/4-Nitrobenzoesäure/Chinhydron/Platin bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* **102**, 52. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in Aceton-Wasser-Gemischen bei 25° und 35°: NEALE, *Trans. Faraday Soc.* **17**, 514; *C.* **1922** III, 591; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503; in wasserhaltigem Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 143. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 606. Zur Dissoziationskonstante in Wasser und Alkohol vgl. *Go.*, *Ph. Ch.* **99**, 143; BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365.

Chemisches und physiologisches Verhalten. 4-Nitrobenzoesäure liefert bei der trockenen Destillation in Gegenwart von Aluminium im Wasserstoff- oder Kohlendioxid-Strom bei 500—540° als Hauptprodukt Anilin (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 106; *C.* **1928** I, 2370). Verkohlt beim Erhitzen mit Wasser und Aluminiumoxyd auf 310° (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] **39**, 666). Gibt bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure auf dem Wasserbad Oxalsäure; in wäßr. Schwefelsäure erfolgt völlige Verbrennung zu Kohlendioxid und Salpetersäure (FICHTER, BONHÖTE, *Helv.* **3**, 403). Wird beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat-Lösung unter Bildung von Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr wenig Ammoniak zerstört (RICCA, *G.* **57**, 272). Geschwindigkeit der Oxydation in alk. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* **61**, 656, 661, 663; *C.* **1931** II, 428. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther 4-Hydroxylaminobenzoensäure (CUSMANO, *Ann. chim. applic.* **12** [1919], 128; *C.* **1920** III, 338), in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck 4-Aminobenzoesäure (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095). Reduktion zu 4-Aminobenzoesäure erfolgt auch beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (E. MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 281), während bei der Einw. von 0,4 Tln. Hydrazinhydrat in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge p,p'-Azoxybenzoesäure entsteht (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1466).

Geschwindigkeit der Veresterung durch absolutes und wasserhaltiges Glykol oder Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, LIPKIN, *M.* **48**, 513; KAI., KRAKAUER, *M.* **49**, 359. Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf 4-Nitrobenzoesäure oder Natrium-4-nitrobenzoat erhält man je nach den Bedingungen [4-Nitrobenzoesäure]-anhydrid, Oxalsäurebis-[4-nitrobenzoesäure]-anhydrid oder 4-Nitrobenzoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 605).

E I 158, Z. 3—4 v. o. statt „[O₂N·C₆H₄·CO₂]₂“ lies [O₂N·C₆H₄·CO₂]₂S₂.

4-Nitrobenzoesäure hemmt die Wirkung der Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Über das pharmakologische Verhalten vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, **2. Abt.**, Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Mikrochemischer Nachweis, auch neben 2- und 3-Nitrobenzoesäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 365. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; M., KRISTEN, *B.* **56**, 1946.

Salze und additionelle Verbindungen der 4-Nitrobenzoesäure. Hydroxylaminsalz $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + \text{NH}_3 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 143°, wasserfrei bei 146° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.

Natriumsalz $\text{NaC}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ (H 390; E I 158). Dichte und Brechungsindices einer methylalkoholischen Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113; in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 134. — Kupfersalz $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (vgl. E I 158). Grünblaue Nadeln. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,61 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* **8**, 370, 378). — Silbersalz $\text{AgC}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ (H 390). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,70 g (E., Pf.). — Magnesiumsalz $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. H 390; E I 158). Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 18,40 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (vgl. H 390). Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 25,48 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Strontiumsalz $\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 13,40 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Bariumsalz. $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2$ (vgl. H 390). Nadeln. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,27 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Zinksalz $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (H 390). Nadeln und Platten. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 5,56 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — Cadmiumsalz $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. 1 Liter wäßr. Lösung enthält

bei 20° 4,45 g wasserfreies Salz (E., Fr.). — Bleisalz $Pb(C_7H_4O_4N)_2$ (H 390). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 1,59 g (E., Fr.). — Mangan(II)-salz $Mn(C_7H_4O_4N)_2 \cdot 6H_2O$. Plättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 13,41 g wasserfreies Salz (E., Fr.). — Kobaltsalz $Co(C_7H_4O_4N)_2 \cdot 6H_2O$. Rosafarbene Plättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 8,93 g wasserfreies Salz (E., Fr.). — Nickelsalz $Ni(C_7H_4O_4N)_2 \cdot 8H_2O$. Hellgrün; krystallisiert in wenig Wasser enthaltenden Nadeln oder in 6—8 H_2O enthaltenden Platten (E., Fr., *Helv.* 8, 377, 378). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 7,78 g wasserfreies Salz (E., Fr.).

Verbindung mit Benzoesäure $C_7H_5O_4N + 2C_7H_5O_2$. Krystalle (aus Wasser oder Petroläther). Schmilzt bei 182—198° (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 121, 823).

Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $(C_2H_5)_2Tl \cdot C_7H_4O_4N$. Nadeln (aus Chloroform). F: 213° (GODDARD, *Soc.* 121, 38). Löslich in Pyridin, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

4-Nitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[4-nitro-benzoat] $C_6H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 390). B. Beim Schütteln des Äthylesters mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Kaliummethylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von 4-Nitro-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 172). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinosyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. 4-Amino-benzoesäure-methylester (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* 49, 1095).

4-Nitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[4-nitro-benzoat] $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 390). B. Beim Schütteln des Methylesters mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart von Kaliumäthylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Nitro-benzonitril in siedendem Alkohol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 172). — Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu p,p'-Azoxybenzoesäure-diäthylester reduziert (NISBET, *Soc.* 1928, 3124). Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäbrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 450, 18; *Ar.* 1929, 544. Gibt mit Aceton bei Gegenwart von Natriumamid in trockenem Äther bei -17° 4-Nitro-benzoyl-aceton (BURGESS, *Soc.* 1927, 2017).

4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 390; E I 158). Bei der Einw. von Natriummalonester in Alkohol entstehen 4-Nitro-benzoesäure-äthylester und geringe Mengen des Dilactons der Bis-[β-oxy-äthyl]-malonsäure (Syst. Nr. 2760) (BENNETT, *Soc.* 127, 1278).

4-Nitro-benzoesäure-[β,β,β-trichlor-äthylester] $C_9H_5O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$. B. Aus β,β,β-Trichlor-äthylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WILLSTÄTTER, DUISBERG, *B.* 56, 2285). — Prismen. F: 71°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit der berechneten Menge Ammoniumsulfid in Alkohol bei 25—27° 4-Amino-benzoesäure-[β,β,β-trichlor-äthyl]-ester; bei der Einw. anderer Reduktionsmittel entsteht meist 4-Amino-benzoesäure-äthylester.

4-Nitro-benzoesäure-[β-brom-äthylester] $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (E I 158). B. Aus Kalium-4-nitro-benzoat und überschüssigem Äthylenbromid in Gegenwart von Diäthylamin bei 95—98° (BARNES, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 1309). — F: 52—53°. Unter 5 mm Druck unzersetzt destillierbar.

4-Nitro-benzoesäure-[β-jod-äthylester] $C_9H_7O_4NI = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. B. Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Äthylenjodhydrin auf dem Wasserbad (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1536). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Wird durch konz. Salpetersäure zersetzt.

4-Nitro-benzoesäure-[β,γ-dichlor-propylester], Glycerin-α,β-dichlorhydrin-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. B. Aus β-Dichlorhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (CONANT, QUAYLE, *Am. Soc.* 45, 2772). — Krystalle. F: 35,5—37°.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylester] $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (E I 158). B. Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-benzoesäure und überschüssigem 1,3-Dibrom-propan in Gegenwart von Diäthylamin bei 105—107° (BARNES, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 1309). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39—40°. Kp₆: 187—188°.

4-Nitro-benzoesäure-[β,γ-dibrom-propylester] $C_{10}H_8O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. B. Aus 4-Nitro-benzoesäure-allylester und Brom in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3147). — Tafeln (aus Alkohol). F: 57—58°.

4-Nitro-benzoesäure-isopropylester, Isopropyl-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 391). B. Aus Isopropylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Benzol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768). — F: 108,5°.

4-Nitro-benzoesäure- $[\beta,\beta'$ -dichlor-isopropylester], Glycerin- α,α' -dichlorhydrin - [4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ (H 391). B. Aus α -Dichlorhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad (CONANT, QUAYLE, *Am. Soc.* 45, 2771) oder beim Behandeln mit Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3150).

4-Nitro-benzoesäure- $[\beta,\beta'$ -dibrom-isopropylester], Glycerin- α,α' -dibromhydrin - [4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br)_2$. B. Aus α -Dibromhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°.

4-Nitro-benzoesäure- $[\beta,\beta'$ -diiod-isopropylester], Glycerin- α,α' -diiodhydrin - [4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NI_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2I)_2$. B. Aus α -Diiodhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* 53, 1633). — Prismen (aus Alkohol). F: 82—83° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. — Beim Kochen mit Silbernitrit in Propylalkohol und wenig Wasser wird das Jod quantitativ als Silberjodid gefällt.

4-Nitro-benzoesäure-butylester, Butyl-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 4-Nitro-benzoylchlorid mit Butylalkohol oder von 4-Nitro-benzoesäure mit Butylalkohol und konz. Schwefelsäure (Usines du Rhône, D.R.P. 393783; *C.* 1924 I, 2633; *Frdl.* 14, 1245). — Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 35° (Usines du Rhône; BRILL, *Am. Soc.* 43, 1323), 35—36° (korr.) (KING, MURCH, *Soc.* 125, 2603). Kp_5 : 160° (Usines du Rhône). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., M.).

4-Nitro-benzoesäure-sek.-butylester, sek. Butyl-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von sek.-Butylalkohol mit 4-Nitro-benzoylchlorid ohne Lösungsmittel oder in Benzol + Ligroin (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768) oder in äther. Lösung im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* 475, 174). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 25° (M., SCH.; A., Mitarb.). Kp_{2-3} : 136—139°; D_{20}^{25} : 1,1502; n_D^{25} : 1,5170 (A., Mitarb.).

4-Nitro-benzoesäure-tert.-butylester, tert.-Butyl-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. B. Aus tert.-Butylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid beim Erwärmen in Pyridin + Benzol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768) oder beim Erhitzen in Äther im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* 475, 180). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115,5° (A., Mitarb.), 116° (M., SCH.).

$[\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-tert.-butyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton - [4-nitro-benzoat] $C_{11}H_9O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. B. Beim Erwärmen von Chloreton mit 4-Nitro-benzoylchlorid (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1761). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

$[\beta,\beta,\beta$ -Tribrom-tert.-butyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des Acetonbromoforms, Brometon - [4-nitro-benzoat] $C_{11}H_9O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1761). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

4-Nitro-benzoesäure-n-amylester, n-Amyl-[4-nitro-benzoat] $C_{12}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzoylchlorid mit überschüssigem n-Amylalkohol auf dem Wasserbad (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768). — Kp_4 : 159—161°. D_{20}^{25} : 1,1410. n_D^{25} : 1,5188.

4-Nitro-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester], 4-Nitro-benzoat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und d-Octanol-(2) in Pyridin (RULE, NUMBERS, *Soc.* 1926, 2121). — Blaßgelbe Kristalle (aus Alkohol). F: 29,5—30°. D_{20}^{25} : 1,0631; D_{20}^{25} : 1,0471; D_{20}^{25} : 1,0384; D_{20}^{25} : 1,0248. $[\alpha]_D^{20}$: +42,20°; $[\alpha]_D^{20}$: +38,97° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{25}$: +43,0° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 30° und 90° und der alkoh. Lösung bei 22,3°: R., N.

4-Nitro-benzoesäure-allylester, Allyl-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (E I 158). B. Bei der Einw. von Allylbromid auf Silber-4-nitro-benzoat (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* 1926 I, 2246; *Frdl.* 15, 1450). Zur Bildung aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Allylalkohol (E I 158) vgl. ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768; FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3147; MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* 475, 173. — Nadeln (aus Alkohol). F: 28,5° (A., Mitarb.), 29—30° (M., SCHM.), 30° (F., F.). Kp_{13} : 165—168°; Kp_{1-2} : 127—128° (A., Mitarb.); Kp_{12} : 159° (unter geringer Zersetzung) (M., SCHM.). D_{20}^{25} : 1,2283; n_D^{25} : 1,5459 (A., Mitarb.). Zerfließt in Berührung mit Alkohol schon bei 0° (M., SCHM.). — Liefert bei der Einw. von 1%iger wäßriger Permanganat-Lösung in Aceton Glycerin- α -[4-nitro-benzoat] (F., F., *Soc.* 1926, 3147).

$[\alpha$ -Methyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Methylvinylcarbinol - [4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. B. Aus Methylvinylcarbinol und 4-Nitro-benzoylchlorid

in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* 1929, 456). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43—44°. — Beständig gegen siedendes Acetanhydrid.

[α -Äthyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Äthylvinylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH : CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, A. 475, 175). Sehr leicht löslich in Alkohol.

[α -Propyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Propylvinylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH : CH_2$. Inaktive Form. Blättchen. F: 60—62° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1176).

4-Nitro-benzoesäure-cyclohexylester, Cyclohexyl-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. Tafeln (aus Alkohol). F: 50,5—51,5° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 127; C. 1927 II, 1562). Leicht löslich in Benzol, schwer in Methanol und Alkohol.

[2-Chlor-cyclohexyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_{14}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10}Cl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.) (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] 118, 65).

dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). F: 52° (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] 124, 231), 52—53° (HÜCKEL, HAGENGUTH, B. 64 [1931], 2895), 55—56° (VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] 51 [1932], 648).

dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Tafeln (aus Methanol oder Alkohol), Nadeln (aus Ligroin + wenig Alkohol). F: 64,5° bis 65,5° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2066; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 129; C. 1927 II, 1562; v. AU., DERSCH, *J. pr.* [2] 124, 228; HÜCKEL, HAGENGUTH, B. 64 [1931], 2893).

dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 65° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2062).

l-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. F: 45,5—46,5°; $[\alpha]_{D}^{20} = -3,8^\circ$ (Methanol; c = 5) (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2065).

dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 58° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2062).

dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. F: 94° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2066).

dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 67° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2066), 62—63° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62 [1927], 134). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. AU.).

4-Nitro-benzoesäure-1-menthylester, [1-Menthyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 391; E I 158). B. Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzoesäure-äthylester mit einer Lösung von Natrium in l-Menthol auf 90° unter 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 2056). Zur Bildung aus 4-Nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (H 391) vgl. McCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 452. — F: 63° (SHI., C.). $[\alpha]_{D}^{20} = -75,0^\circ$ (Alkohol; c = 1,6) (SHI., C.); $[M]_D^{20} = -271,1^\circ$ (Benzol; c = 5) (McCL., SHER).

4-Nitro-benzoat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 95° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 85). — Ist etwas flüchtig mit Wasserdampf und verbreitet dabei einen intensiven Blütengeruch.

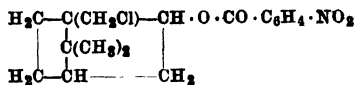
4-Nitro-benzoat des cis- β -Hydrindanols vom Schmelzpunkt + 5° $C_{16}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} \cdot C_6H_{10}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 115° (HÜCKEL, Mitarb., A. 518 [1935], 177).

[l- α -Fenchyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (E I 158 als 4-Nitro-benzoesäure-l-fenchylester bezeichnet). B. Aus l- α -Fenchol (E II 6, 77) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (KENYON, PRISTON, *Soc.* 127, 1477). — $[\alpha]_{D}^{20} = -17,4^\circ$ (Benzol; c = 5), — 20,0° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l- β -Fenchyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (KENYON, PRISTON, *Soc.* 127, 1478). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83°. $[\alpha]_{D}^{20} = +10,5^\circ$ (Benzol; c = 5), +13,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol und Schwefelkohlenstoff: K., P.

[1-Bornyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (E I 158). F: 136° bis 137° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1929, 311; vgl. HENDERSON, HEILBRON, *Pr. chem. Soc.* 29 [1913], 381; HEN., MAIR, *Soc.* 123, 1158).

1-Chlor-2-[4-nitro-benzoyloxy]-camphan, 4-Nitro-benzoat des Bornylchlorhydrins $C_{17}H_{23}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. Blättchen (aus Alkohol). F: 152° (HENDERSON, MAIR, *Soc.* 123, 1158). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwerer in Benzol und Petroläther.



4-Nitro-benzoat des Cyclohexan-[cyclohexanol-(3')]-spirans-(1.1') $C_{18}H_{23}O_4N =$
 $H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) CH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 102° (NORRIS, *Soc.* 1926, 250).

2-[4-Nitro-benzoyloxymethyl]-camphan, Camphanyl-(2)-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ C_6H_{14} \end{array}$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 123° (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* 11, 1190). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-[4-Nitro-benzoyloxymethyl]-camphan, Camphanyl-(3)-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ C_6H_{14} \end{array}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 552). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Nitro-benzoat des cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{18}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 112—113° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

4-Nitro-benzoat des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{18}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 87°, 96—97° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

4-Nitro-benzoat des Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinols $C_{19}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_5H_9) \cdot C_6H_{11}$. F: 49—50° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

4-Nitro-benzoessäure-phenylester, Phenyl-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus wäßr. Aceton), Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 117—118°, schmilzt bei 132° (STOLTZENBERG, Dissert. [Halle 1911], S. 70; F: 129° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2054), 127,5° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 762).

[2.4.6-Trichlor-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_5O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2056).

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_5O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2057).

[2.4.6-Triiod-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_5O_4NI_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2057).

4-Nitro-benzoessäure-[4-nitro-phenylester], [4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_5O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystallpulver. F: 159° (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; C. 1924 II, 2152).

4-Nitro-benzoessäure-o-tolyester, o-Tolyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—93° (HÄNGGI, *Helv.* 4, 25). In der Wärme leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, mäßig in Petroläther.

4-Nitro-benzoessäure-m-tolyester, m-Tolyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90° (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; C. 1924 II, 2152), 85—85,5° (HÄNGGI, *Helv.* 4, 25).

4-Nitro-benzoessäure-p-tolyester, p-Tolyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Mikroskopische Tafeln (aus Aceton + Wasser). F: 96,5—97,5° (HÄNGGI, *Helv.* 4, 25). Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

4-Nitro-benzoessäure-benzylester, Benzyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 392). B. Beim Erhitzen von Natrium-4-nitro-benzoat mit Benzylchlorid in Gegenwart von Diäthylamin auf 130° (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* 43, 1674). Zur Bildung aus Benzylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid (H 392) vgl. SHONLE, ROW, *Am. Soc.* 43, 364; MEISENHEIMER, A. 446, 81; M., SCHMIDT, A. 475, 174. — F: 85° (M.), 84,7° (SH., R.), 82—83° (Vo., VL.). — Wird durch äther. Salzsäure nur sehr langsam gespalten (M., SCH.). Gibt mit Äthylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] eine additionelle Verbindung (S. 262) (M., SCH.).

4-Nitro-benzoessäure-[2-chlor-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 93—94° (ROSENMUND, ZETZSCHE, B. 54, 2036). Leicht löslich in kaltem Benzol und in siedendem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin.

4-Nitro-benzoesäure - [2-äthyl-phenylester] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 56—57° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 963).

4-Nitro-benzoesäure - [4-äthyl-phenylester] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 80—81° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 963).

4-Nitro-benzoesäure- α -phenäthylester, Methylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Inaktive Form. Blaßgelbe Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 47—48° (WARD, *Soc.* 1927, 453).

4-Nitro-benzoesäure- β -phenäthylester, β -Phenäthyl-[4-nitro-benzoat] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 62—63° (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 1112).

Äthylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Neben $[\alpha$ -Chlor-propyl]-benzol bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Äthyl-phenylcarbinol auf dem Wasserbad ohne Lösungsmittel oder in siedendem Äther oder Tetrachlorkohlenstoff (MEISENHEIMER, *A.* 442, 193; 446, 81; vgl. M., SCHMIDT, *A.* 475, 160, 176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59—60° (M., *A.* 442, 193).

Verbindung mit 4-Nitro-benzoesäure-benzylester $C_{16}H_{15}O_4N + C_{14}H_{11}O_4N$. Rhomben. F: 61° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* 475, 177). Zerfällt in geschmolzenem Campher in die Komponenten.

4-Nitro-benzoesäure - hydrocinnamylester, [γ -Phenyl-propyl] - [4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 45—46° (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 1112).

4-Nitro-benzoesäure - [4-methyl- α -phenäthylester], Methyl-*p*-tolyl-carbinol - [4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 63° (HENDERSON, ROBERTSON, BROWN, *Soc.* 121, 2721; vgl. H., R., *Soc.* 125, 766).

4-Nitro-benzoesäure - [4-methyl- β -phenäthylester] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (TITLEY, *Soc.* 1926, 519).

4-[4-Nitro-benzoyloxy]-1-butyl-benzol, [4-Butyl-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68° (READ, MULLIN, *Am. Soc.* 50, 1764).

[δ -Phenyl-butyl] - [4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol bei -20°). F: 18—20° (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 1112).

[3-Pentadecyl-phenyl] - [4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des Hydroginkgols (Cyclogallipharols) $C_{28}H_{39}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$.¹⁾ Schuppen (aus Aceton). F: 60—61,5° (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* 3, 98; *C.* 1928 II, 2256).

4-Nitro-benzoesäure-cinnamylester, Cinnamyl-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (HESS, WUSTROW, *A.* 437, 271; MEISENHEIMER, *A.* 442, 208) oder bei Gegenwart von Natriumcarbonat in siedendem Äther (HILL, NASON, *Am. Soc.* 46, 2245). Bildet sich neben anderen Produkten aus α -Phenyl-allylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid beim Erhitzen in Äther im Rohr auf 100° (MEL, SCHMIDT, *A.* 475, 178) oder bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BURTON, *Soc.* 1928, 1654). Bildung aus $[\alpha$ -Phenyl-allyl]-[4-nitro-benzoat] s. bei diesem. — Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Ligroin). F: 74—75° (HESS, WUSTROW), 76° (MARSHALL, *Soc.* 127, 2187), 76—77° (MEISENHEIMER), 77—78° (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 914; B., *Soc.* 1928, 1653), 78° (HILL, NASON).

[4-Chlor-cinnamyl] - [4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{12}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-zimtalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* 1928, 1655). Beim Kochen von Vinyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol-[4-nitro-benzoat] (s. u.) mit Acetanhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°.

[α -Phenyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Vinylphenylcarbinol - [4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus α -Phenyl-allylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 914; MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* 475, 178). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 45—46° (B., I.), 48° (M., SCH.). — Zersetzt sich bei 6-stdg. Erhitzen mit Glycerin oder Monochlorhydrin auf 140° (B., *Soc.* 1928, 1654). Lagert sich beim Kochen mit Acetanhydrid, bei 6-stdg. Erhitzen mit Benzotrinitril auf 140° oder bei 72-stdg. Kochen mit Chlorbenzol oder Xylol in 4-Nitro-benzoesäure-cinnamylester um; beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Tetramethylammoniumacetat bildet sich Cinnamylacetat (B., *Soc.* 1928, 1653, 1654).

4-Nitro-benzoat des Vinyl-[4-chlor-phenyl]-carbinols $C_{16}H_{12}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CH:CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BURTON, *Soc.* 1928, 1655). —

¹⁾ Zur Zusammensetzung und Konstitution des Hydroginkgols vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] veröffentlichten Arbeiten von FURUKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 24, 304, 320; *C.* 1935 I, 1070, 1071.

Plättchen (aus Methanol). F: 81—82°. — Lagert sich beim Kochen mit Acetanhydrid in [4-Chlor-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] um.

2-Brom-1-[4-nitro-benzoyloxy]-hydrinden $C_{16}H_{12}O_4NBr =$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CHBr \end{smallmatrix} > CH_2$. B. Aus 2-Brom-1-oxy-hydrinden und 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von wenig Pyridin in siedendem Benzol (MARVEL, DU VIGNEAUD, *Am. Soc.* 46, 2095). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

[3-Methyl-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 3-Methyl-zimtalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* 1928, 1656). Beim Kochen von $[\alpha\text{-m-Tolyl-allyl}]\text{-[4-nitro-benzoat]}$ (s. u.) mit Acetanhydrid (B., *Soc.* 1928, 1655). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°.

$[\alpha\text{-m-Tolyl-allyl}]\text{-[4-nitro-benzoat]}$, Vinyl-m-tolyl-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH : CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus $\alpha\text{-m-Tolyl-allylalkohol}$ und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* 1928, 1656). — Plättchen (aus Alkohol). F: 53°. — Lagert sich beim Kochen mit Acetanhydrid in [3-Methyl-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] (s. o.) um (B., *Soc.* 1928, 1655).

[4-Methyl-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 915).

$[\alpha\text{-p-Tolyl-allyl}]\text{-[4-nitro-benzoat]}$, Vinyl-p-tolyl-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH : CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 82° (BURTON, INGOLD, *Soc.* 1928, 915).

6-[4-Nitro-benzoyloxy]-tetralin, Tetralyl-(6)-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_4N =$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus Tetralol-(6) und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge in Benzol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 414261; C. 1925 II, 615; *Frdl.* 15, 1714) oder in Pyridin (THOMS, KROSS, *Ar.* 1927, 341). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (Chem. Fabr. v. H.), 106,5° (TH., K.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol (Chem. Fabr. v. H.).

3-[4-Nitro-benzoyloxy]-1-phenyl-penten-(1), Äthylstyrylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{17}ON = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, A. 475, 179). — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 210° in 1-Phenyl-pentadien-(1,3) und 4-Nitro-benzoesäure; diese Zersetzung erfolgt auch beim Erhitzen mit Äther in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder 4-Nitro-benzoesäure auf 100°.

Isobutylstyrylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} CH : CH \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104° (MEISENHEIMER, A. 442, 209).

4-Nitro-benzoesäure- β -naphthylester, β -Naphthyl-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ (H 392). B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf 4-Nitro-benzoesäure und β -Naphthol in Pyridin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; C. 1924 II, 2152). — F: 159°.

4-Nitro-benzoesäure-benzhydrylester, Benzhydryl-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. B. Aus Benzhydrol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin bei 60° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, A. 475, 177). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 131—132°.

$[\alpha\text{-}\gamma\text{-Diphenyl-propyl}]\text{-[4-nitro-benzoat]}$, 4-Nitro-benzoat des inakt. Phenyl- β -phenäthylcarbinols $C_{22}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalline Masse (aus Ligroin). F: 89—90° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 119, 114).

$[\alpha\text{-Phenyl-}\gamma\text{-(2-chlor-phenyl)-propyl}]\text{-[4-nitro-benzoat]}$, 2-Chlor-hydrochalkol-[4-nitro-benzoat] $C_{22}H_{18}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Benzol + Methanol). F: 115° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 119, 120).

4-Nitro-benzoesäure- $[\beta\text{-oxy-äthylester}]$, Äthylenglykol-mono-[4-nitro-benzoat] $C_6H_5O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 159). B. Aus dem Natriumsalz oder dem Kaliumsalz der 4-Nitro-benzoesäure und Äthylenglykolyhydrin in Gegenwart von wenig Diäthylamin bei 130° (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* 47, 2561) oder in Benzol im Rohr bei 100° (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1536). — Krystalle (aus Benzol). F: 77° (C., P.), 77—78° (J., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Ligroin (J., M.). — Geht bei kurzem Erhitzen auf ca. 300° in Äthylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] über (C., P.).

Äthylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{12}O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2]_2$. B. Bei kurzem Erhitzen von 4-Nitro-benzoesäure- $[\beta\text{-oxy-äthylester}]$ auf ca. 300° (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* 47, 2562). — F: 140°.

[β -(4-Nitro-benzoyloxy)-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid $C_{15}H_{13}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von [β -Oxy-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 150° (BENNETT, BERRY, *Soc.* 1927, 1669). — Blaßgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 86°.

β, β' -Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthylsulfid, Thiodiglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_8N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β, β' -Dioxy-diäthylsulfid in kalter wäßriger Natronlauge und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (MAJOR, *Bl.* [4] 41, 635). — Pulver (aus Alkohol). F: 107,7°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform und in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. Gibt mit heißer alkoholischer Kalilauge eine rote Färbung.

β, β' -Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthylsulfon $C_{18}H_{16}O_{10}N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von β, β' -Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthylsulfid mit Permanganat in Eisessig + verd. Schwefelsäure (MAJOR, *Bl.* [4] 41, 636). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 153°. Löslich in Äther, Benzol, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Wasser.

β, β' -Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthylsulfid $C_{18}H_{16}O_8N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Monothioäthylenglykol in verd. Natronlauge (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* 119, 1861). — Gelbliche Tafeln (aus Butylalkohol oder Methylacetat). F: 145°.

γ -Chlor-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat], Glycerin- α -chlorhydrin-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_8N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Glycerin- α -chlorhydrin, 4-Nitro-benzoylchlorid und Chinolin in Chloroform unter Kühlung (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3150). — Nadeln (aus Ligroin + Aceton). F: 107–108°.

γ -Jod-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat], Glycerin- α -jodhydrin-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{13}O_8N_2I = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2I$. *B.* Aus Glycerin- α -jodhydrin, 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* 53, 1625). — Nadeln (aus Aceton). F: 102–103°. Leicht löslich in heißem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Silbernitrit in Propylalkohol und wenig Wasser oder mit Silberacetat in Eisessig auf dem Wasserbad Glycerin- α, α' -bis-[4-nitro-benzoat].

[γ -Oxy-propyl]-[4-nitro-benzoat], Trimethylenglykol-mono-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Neben geringeren Mengen Trimethylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] bei der Umsetzung von 2 Mol Trimethylenglykol mit 1 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid und 1 Mol Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* 53, 1644). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 49°. $Kp_{0,3}$: 166–168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther.

Trimethylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{14}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (corr.) (E. FISCHER, *B.* 53, 1644). Leicht löslich in Chloroform und in warmem Aceton, Essigester und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

[δ -Phenoxy-butyl]-[4-nitro-benzoat], Tetramethylenglykol-phenyläther-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* 44, 2648).

Heptandiol-(1.5)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{21}H_{22}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 82–83° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1102).

Bis-[4-nitro-benzoat] des festen Heptandiols-(3.4) $C_{21}H_{22}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 157,5–158,5° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1101).

Nonandiol-(1.5)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{23}H_{24}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 55,5–56° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1103).

Bis-[4-nitro-benzoat] des festen Nonandiols-(4.5) $C_{23}H_{24}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 125–126° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1103).

Cyclopentan-cis-diol-(1.2)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \rangle CH_2$. F: 117–118° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* 28 [1919], 214).

Cyclopentan-trans-diol-(1.2)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \rangle CH_2$. F: 145° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* 28 [1919], 214).

Cyclohexan-cis-diol-(1.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{18}O_6N_2 =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
 $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$
C. r. 189, 189).

Cyclohexan-trans-diol-(1.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{18}O_6N_2 =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
 $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$
 189, 189).

Bis-[4-nitro-benzoat] eines Oxyborneols $C_{24}H_{24}O_6N_2 = C_{10}H_{16}(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$
s. E II 6, 88.

2-[4-Nitro-benzoyloxy]-diphenylsulfid $C_{19}H_{15}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$.
 Gelblichgrüne Prismen (aus Alkohol). *F.*: 72—73° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1533).

3-[4-Nitro-benzoyloxy]-diphenylsulfid $C_{19}H_{15}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$.
 Gelbe Plättchen (aus Alkohol). *F.*: 103° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1533).

Hydrochinon-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{12}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 4-Nitro-benzoesäure und Hydrochinon in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 191; *C.* 1924 II, 2152). — Nadeln. *F.*: 258°.

4-[4-Nitro-benzoyloxy]-diphenylsulfid $C_{19}H_{15}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$.
 Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 74—75° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1530).

2-Methyl-1.3-diphenyl-propandiol-(1.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{30}H_{24}O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)]_2CH \cdot CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzaldehyd mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzen der bei 175—210° (14 mm) siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (MEISENHEIMER, *A.* 446, 85). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform + Alkohol). *F.*: 173—174°. — Liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge ein bei 53—60° unscharf schmelzendes Gemisch stereoisomerer 2-Methyl-1.3-diphenyl-propandiole-(1.3) (*E II 6, 978*).

1.1.1-Triphenyl-propandiol-(2.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{35}H_{26}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(C_6H_5)_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 192—194° (Zers.) (LEWIS, NIERENSTEIN, RICH, *Am. Soc.* 47, 1732).

Xanthophyll-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{54}H_{42}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_{40}H_{34}$ *s. H 80, 96.*

Glycerin- α -[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, BERGMANN, BÄRWIND, *B.* 53, 1590; BE., *H.* 137, 34. — *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Mononatrium-glycerin in Äther (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 127, 2763). Beim Erwärmen von α , β -Isopropyliden-glycerin- α' -[4-nitro-benzoat] (*Syst. Nr.* 2691) mit 0,5 n-Salzsäure auf 75—80° (FL., BE., BÄR., *B.* 53, 1596). Beim Kochen von α , α' -Benzyliden-glycerin- β -[4-nitro-benzoat] (*Syst. Nr.* 2695) oder α , β -Benzyliden-glycerin- α' -[4-nitro-benzoat] (*Syst. Nr.* 2695) mit wäbrig-alkoholischer Salzsäure (HILBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1610). Durch Einw. von 1%iger wäbriger Permanganat-Lösung auf 4-Nitro-benzoesäure-allylester in Aceton (FAL., FO., *Soc.* 1926, 3147). — Gelbliche Prismen oder Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 106—106,5° (H., C.), 107° (FL., BE., BÄR.; FAL., FO.). Sehr leicht löslich in Essigester und Alkohol, leicht in heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff (FL., BE., BÄR.). — Schmeckt bitter (FL., BE., BÄR.).

Glycerin- β -[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Glycerin- α , α' -bis-triphenylmethyläther- β -[4-nitro-benzoat] (*s. u.*) mit Bromwasserstoff-Eisessig (HELFFERICH, SIEBER, *H.* 175, 313). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). *F.*: 120—121° (korr.).

Glycerin- α , α' -dimethyläther- β -[4-nitro-benzoat] $C_{12}H_{15}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. FAIRBOURNE, GIBSON, STEPHENS, *Soc.* 1931, 446. — *B.* Durch Erwärmen von Glycerin- α , α' -dimethyläther mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (F., *Soc.* 1929, 1152). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 43°.

Glycerin- α , α' -bis-triphenylmethyläther- β -[4-nitro-benzoat], $O\alpha, O\alpha'$ -Ditrityl-OP- β -[4-nitro-benzoyl]-glycerin $C_{45}H_{35}O_6N = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Glycerin- α , α' -bis-triphenylmethyläther (*E II 6, 692*) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin, anfangs unter Eiskühlung (HELFFERICH, SIEBER, *H.* 175, 312). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). *F.*: 188° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwerer in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

Glycerin- α , β -distearat- α' -[4-nitro-benzoat] $C_{46}H_{79}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$. *B.* Aus Glycerin- α -[4-nitro-benzoat], Stearoylchlorid und

Chinolin in Chloroform bei 30° (E. FISCHER, *B.* 53, 1631). — Nadeln (aus Äther). F: 74,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol in der Kälte, in anderen organischen Lösungsmitteln in der Wärme.

Glycerin- α,α' -distearat- β -[4-nitro-benzoat] $C_{46}H_{79}O_8N = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (E. FISCHER, *B.* 53, 1632). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°.

Glycerin- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_7N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glycerin- α -benzoat und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin, neben wenig Glycerin- α -benzoat- α',β -bis-[4-nitro-benzoat] (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1605, 1609). Beim Behandeln von salzsaurem γ -Amino-propylenglykol- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] (*S.* 269) mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Kühlung (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 963). — Mikroskopische Nadeln oder Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 117—118° (korr.) (BE., BR., D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Essigester, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser (BE., BR., D.).

Glycerin- α,α' -bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 392). *B.* Durch Umsetzung von γ -Jod-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] mit Silbernitrit in siedendem wäßrigem Propylalkohol oder mit Silberacetat in Eisessig auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 53, 1622, 1625, 1626). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 136—137° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Eisessig, schwerer in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Glycerin- α -methyläther- α',β -bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerin- α -methyläther mit überschüssigem 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (HIBBERT, WHELEN, CARTER, *Am. Soc.* 51, 304). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 108° (H., WH., C.; FAIRBOURNE, *Soc.* 1929, 2235).

Glycerin- β -methyläther- α,α' -bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HIBBERT, WHELEN, CARTER, *Am. Soc.* 51, 305). — Orangefarbene Nadeln (aus Toluol). F: 155° (H., WH., C.; FAIRBOURNE, *Soc.* 1929, 2235).

Glycerin- α -n-octadecyläther- α',β -bis-[4-nitro-benzoat], Bis-[4-nitro-benzoat] des Batylalkohols $C_{35}H_{50}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH_3$. *B.* Aus Batylalkohol (E II 1, 590) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin bei 50° (HEILBRON, OWENS, *Soc.* 1928, 944). — Hellgelbe Krystalle mit $2CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol). F: 53—54°. Färbt sich am Sonnenlicht etwas dunkler.

Glycerin- α -acetat- α' -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{17}O_8N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid und Pyridin auf Glycerin- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 964). — Bläßgelbe Blätter (aus Essigester + Petroläther). F: 67—68°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Glycerin- α -acetat- α',β -bis-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{16}O_{10}N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Glycerin- α -acetat, 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform, anfangs bei —10° (E. FISCHER, PFÄHLER, *B.* 53, 1614). — Mikroskopische Plättchen (aus Alkohol). F: 129—130° (korr.) (F., PF.; F., *B.* 53, 1623). 100 g Aceton lösen bei 21° 2,94 g; leicht löslich in Chloroform und in warmem Essigester, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (F., PF.).

Glycerin- β -acetat- α,α' -bis-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{16}O_{10}N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Glycerin- α,α' -bis-[4-nitro-benzoat] und Acetanhydrid in trockenem Pyridin bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* 53, 1623, 1626). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 161° (korr.). 100 g Aceton lösen bei 21° 2,34 g; leicht löslich in heißem Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Glycerin-palmitat-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{33}H_{44}O_{10}N_2 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ oder $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von $[\beta,\gamma$ -Dibrom-propyl]-palmitat oder $[\beta,\beta'$ -Dibrom-isopropyl]-palmitat mit Silber-4-nitro-benzoat und Äther auf 150° (FAIRBOURNE, COWDREY, *Soc.* 1929, 135). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 102°.

Glycerin- α,β -dibenzoat- α' -[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Umsetzung von Glycerin- α -[4-nitro-benzoat] mit Benzoylchlorid (E. FISCHER, BERGMANN, BARWIND, *B.* 53, 1597) oder von Glycerin- α,β -dibenzoat mit 4-Nitro-benzoylchlorid (BE., BRAND, DREYER, *B.* 54, 955; vgl. BE., *H.* 187, 40) in Gegenwart

von Pyridin in Chloroform. — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (korr.) (F., BE., BÄR.; BE., BR., D.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther (F., BE., BÄR.).

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf linksdrehendes β - γ -Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid und Behandlung des entstandenen linksdrehenden Glycerin- α , β -dibenzoats mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 957, 958; vgl. SMITH, PLATON, *B.* 55, 3150). — Nadeln (aus Methanol). F: 113,5—114° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Methanol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —1,8° bis —2,1° (Tetrachloräthan; p = ca. 7).

Glycerin- α , α' -dibenzoat- β -[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{18}O_8N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Glycerin- β -[4-nitro-benzoat] (HELPERICH, SIEBER, *H.* 175, 314) oder auf Glycerin- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 963). — Nadeln (aus Äther). F: 86—87° (BE., BR., D.), 89° (H., S.).

Glycerin- α -benzoat- α' , β -bis-[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{18}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Glycerin- α -benzoat bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* 53, 1623, 1629; vgl. HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1605, 1609) oder auf Glycerin- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 963). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (korr.) (F.; BE., BR., D.). 100 g Aceton lösen bei 21° 9,6 g; in der Wärme leicht löslich in Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol und Ligroin (F.).

Glycerin- β -benzoat- α , α' -bis-[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{18}O_{10}N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Glycerin- β -benzoat, 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (HELPERICH, SIEBER, *H.* 170, 36). Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Glycerin- α , α' -bis-[4-nitro-benzoat] in Chloroform (E. FISCHER, *B.* 53, 1623, 1630). — Stäbchen (aus Aceton + Alkohol). F: 152—152,5° (korr.) (F.; H., S.). 100 g Aceton lösen bei 21° 3,7 g (F., *B.* 53, 1623); in der Wärme leicht löslich in Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol und Petroläther (F., *B.* 53, 1630).

4-Nitro-benzoat des Dicarboxymethoxy-protocatechualkohols $C_{18}H_{15}O_{10}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 129—130° (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* 1926, 458). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

4-Nitro-benzoat des Tricarboxymethoxy-gallusalkohols $C_{20}H_{17}O_{13}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 147—148° (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* 1926, 454).

2,4,3',4'-Tetramethoxy-6-[4-nitro-benzoyloxy]-dibenzylmethan $C_{26}H_{27}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung von 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-dibenzylmethan (E II 6, 1153) mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge in Äther (FREUDENBERG, COHN, *B.* 56, 2129; vgl. FR., FIKENTSCHER, WENNER, *A.* 442, 316, 320). — Citronengelbe Prismen (aus Aceton). F: 141—142°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Methanol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Essigester, Eisessig und Benzol, leichter in Aceton.

3,4,2',4'-Tetramethoxy-6'-[4-nitro-benzoyloxy]- α -methyl-dibenzyl $C_{26}H_{27}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Anhydrocatechin-tetramethyläther (Syst. Nr. 2441) mit Natrium und Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 4-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, WENNER, *A.* 442, 320). — Nadeln (aus Methanol). F: 108—109°. — Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung 3,4,2',4',6'-Pentamethoxy- α -methyl-dibenzyl (E II 6, 1154).

4-Nitro-benzoesäure - [α -brom-benzylester], [α -Brom-benzyl] - [4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 139° bis 140°.

[2,4-Dibrom-benzyl] - [4-nitro-benzoat] $C_{14}H_8O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylbromid und 2-Brom-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Petroläther). F: 140—142°.

[4,4-Dibrom-benzyl] - [4-nitro-benzoat] $C_{14}H_8O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 146°.

4 (oder 3) - [4 - Nitro - benzyloxy] - 1.1.2.2 - tetramethyl - cyclopentanon - (3 oder 4)
 $C_{16}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{array}$.

B. Durch Behandlung von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(4 bzw. 3)-on-(3 bzw. 4) (E II 8, 7) mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (SHOPPE, *Soc.* 1928, 1667). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 85°.

4 - Nitro - benzoat des 2 - Oxymethyl - p - menthanons - (3), 2 - [4 - Nitro - benzyloxymethyl] - menthon $C_{18}H_{23}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \cdot CH(C_2H_5) \end{array} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Äther).
F: 102—103° (RUPE, GUBLER, *Helv.* 9, 587). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4 - Nitro - benzoat des „Camphoyl-äthylalkohols“ $C_{19}H_{25}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$. Blättchen (aus verd. Alkohol).
F: 51° (RUPE, PERRET, *Helv.* 9, 110). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2 - [4 - Nitro - benzyloxy] - benzaldehyd, Salicylaldehyd - [4 - nitro - benzoat] $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (E I 160). *B.* Aus dem Magnesiumsalz des Salicylaldehyds und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Chloroform (ZETTSCHKE, SILBERMANN, VIELI, *Helv.* 8, 602). — Nadeln (aus Xylol). *F*: 123—124°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Äther und Wasser. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 210—211° (Zers.).

α - [4 - Nitro - benzyloxy] - propiophenon, Methylbenzoylcarbinol - [4 - nitro - benzoat] $C_{16}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. indessen E II 8, 104. — *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung von α -Oxy-propiophenon (?) mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* 192, 225) oder von α -Brom-propiophenon mit dem Kaliumsalz oder Silbersalz der 4-Nitro-benzoesäure in siedendem Eisessig (v. AU., M.). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 120—121°.

α' - [4 - Nitro - benzyloxy] - α - phenyl - acetone, [4 - Nitro - benzyloxy - methyl] - benzyl - keton $C_{16}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Phenacetylchlorid mit Diazomethan in Äther bei —10° und Kochen des entstandenen Diazomethyl-benzylketons mit 4-Nitro-benzoesäure in Aceton (BRADLEY, SCHWARZENBACH, *Soc.* 1928, 2906). — Tafeln (aus verd. Alkohol). *F*: 120°.

α, α' - Bis - [4 - nitro - benzyloxy] - acetone $C_{17}H_{19}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von Dioxyacetone oder dl-Glycerinaldehyd mit Pyridin und Versetzen der abgekühlten Lösung mit 4-Nitro-benzoylchlorid (H. O. L. FISCHER, TAUBE, BAER, *B.* 60, 482). — Krystalle (aus Toluol). *F*: 197,5° (Zers.). Schwer löslich in Toluol.

4 - Caproyl - resorcin - 1 - [4 - nitro - benzoat] $C_{19}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Caproyl-resorcin mit ca. 1,8 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (TWISS, *Am. Soc.* 48, 2210). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F*: 89—91°.

[4 - Nitro - benzoessäure] - anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (H 393). *B.* Beim Kochen von 2 Mol Natrium-4-nitro-benzoat mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 607). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). *F*: 188—189° (MEISENHEIMER, *A.* 446, 81 Anm. 1; v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* 192, 225). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2163.

Oxalsäure - bis - [4 - nitro - benzoessäure - anhydrid] $C_{16}H_8O_{10}N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzoesäure mit überschüssigem Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 605). — Gelbliche Krystalle. *F*: 169—170° (Zers.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in [4-Nitro-benzoesäure]-anhydrid über. Zersetzt sich bei der Behandlung mit Pyridin.

Trimethyl - [β - (4 - nitro - benzyloxy) - äthyl] - ammoniumhydroxyd, [4 - Nitro - benzyll] - cholin $C_{13}H_{18}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Pharmakologisches Verhalten: HUNT, TAYEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

[β - (Äthyl - allyl - amino) - äthyl] - [4 - nitro - benzoat], Äthyl - [β - (4 - nitro - benzyloxy) - äthyl] - allyl - amin $C_{14}H_{18}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. *B.* Aus Äthyl-[β -oxy-äthyl]-allyl-amin und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 2084). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch; schmilzt bei 0°. — Hydrochlorid. Öl. — Chloroplatinat $2C_{14}H_{18}O_6N_2 + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). *F*: 155° bis 156°. — Pikrat $C_{14}H_{18}O_6N_2 + C_6H_3O_7N_2$. Gelbe Plättchen (aus Alkohol). *F*: 107—108°.

4-Nitro-benzoesäure- $[\gamma$ -diäthylamino-propylester], $[\gamma$ -Diäthylamino-propyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure- $[\gamma$ -brom-propylester] und Diäthylamin in Benzol im Rohr bei 100° (*v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, B. 55, 1872*). Aus γ -Diäthylamino-propylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (*KAMM, Am. Soc. 42, 1031*). — Bräunliches Öl. — Hydrochlorid $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Cremefarbene Krystalle (aus Alkohol). *F*: 185—186° (*v. B., BR., R.*), 189—190° (*K.*). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (*v. B., BR., R.*). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{20}O_4N_2 + H_2PtCl_6$. *F*: 181° (aus Wasser) (*v. B., BR., R.*). — Pikrat $C_{14}H_{20}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). *F*: 167° (*v. B., BR., R.*).

Hydroxymethylat $C_{15}H_{22}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{22}O_5N_2 \cdot I$. *B.* Aus $[\gamma$ -Diäthylamino-propyl]-[4-nitro-benzoat] und Methyljodid (*v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, B. 55, 1872*). *F*: 161°.

4-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -dimethylamino-isopropylester], $[\beta$ -Dimethylamino-isopropyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{15}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus 1-Dimethylamino-propanol-(2) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (*FOURNEAU, PUYAL, Bl. [4] 81, 430*). Krystalle (aus Alkohol + wenig Äther). *F*: 198°.

4-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-isopropylester], $[\beta$ -Diäthylamino-isopropyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (*H 394*). — Hydrochlorid. *F*: 187° (*FOURNEAU, PUYAL, Bl. [4] 81, 430*).

$[\beta$ -Brom- β -benzamino-isopropyl]-[4-nitro-benzoat], 3-Brom-1-benzamino-2-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{17}H_{15}O_5N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus *N*- $[\gamma$ -Brom- β -oxy-propyl]-benzamid und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (*BERGMANN, DREYER, RADT, B. 54, 2145*). — Mikroskopische Nadeln. *F*: 146° (unkorr.).

4-Nitro-benzoat des 3-Diäthylamino-butanols-(2) $C_{15}H_{22}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus 3-Diäthylamino-butanol-(2) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (*FOURNEAU, PUYAL, Bl. [4] 81, 431*). Krystalle (aus absol. Alkohol). *F*: 148°. Schmeckt bitter.

4-Nitro-benzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (*FOURNEAU, PUYAL, Bl. [4] 81, 432*). Fast farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). *F*: 184°. Schwer löslich in Aceton, Alkohol und Wasser. Schmeckt bitter.

4-Nitro-benzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(3) $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (*I. G. Farbenind., D.R.P. 457 272; Frdl. 15, 1439*). — Krystallinisch. *F*: 44—45°.

$[\beta$ -Dimethylamino-isoheptyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des *N,N*-Dimethyl-leucinols $C_{15}H_{22}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{22}O_4N_2 + HCl$. *B.* Aus *N,N*-Dimethyl-leucinol und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Chloroform (*KARRER, Mitarb., Helv. 6, 908; Chem. Fabr. Flora, D.R.P. 464 484; C. 1928 II, 1385; Frdl. 16, 2430*). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Chloroform + Äther). *F*: 149,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in absol. Äther.

$[\beta$ -Diäthylamino-isoheptyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des *N,N*-Diäthyl-leucinols $C_{17}H_{26}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{17}H_{26}O_4N_2 + HCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (*KARRER, Mitarb., Helv. 6, 911; Chem. Fabr. Flora, D.R.P. 464 484; C. 1928 II, 1385; Frdl. 16, 2430*). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Chloroform + Äther). *F*: 163°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

$[\beta$ -Dipropylamino-isoheptyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des *N,N*-Dipropyl-leucinols $C_{19}H_{30}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen; wird nur in geringer Menge erhalten (*KARRER, Mitarb., Helv. 6, 914*). Prismen.

γ -Amino-propylen glykol- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat], 3-Amino-1-benzoyloxy-2-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{17}H_{15}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH \begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von γ -Benzamino-propylen glykol- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] (*S. 270*) (*BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 961*) oder von γ -[4-Nitro-benzamino]-propylen glykol- α -benzoat (*S. 272*) (*BE., H. 187, 39*) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, Abdestillieren des Phosphoroxychlorids und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und 5*n*-Salzsäure. — Das Hydrochlorid gibt mit 1 Mol Natronlauge γ -[4-Nitro-benzamino]-propylen glykol- α -benzoat (*BE., BR., D., B. 54, 962*). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Natriumnitrit-Lösung und 50%iger Essigsäure erhält man Glycerin- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] (*S. 266*) (*BE., BR., D., B. 54, 963*). — Hydrochlorid $C_{17}H_{15}O_6N_2 + HCl$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). *F*: 205—206° (unkorr.; *Zers.*) (*BE., BR., D.*). Leicht löslich in Methanol und Alkohol

und in heißem Wasser und Eisessig, schwer in Essigester (Bz., Bz., D.). — Nitrat. Mikroskopische Nadeln (Bz., Bz., D.). — Oxalat $C_{17}H_{16}O_6N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 197° (Bz., Bz., D.). Leicht löslich in verd. Alkohol und in warmer verdünnter Essigsäure, sehr schwer in Wasser.

γ -Diäthylamino-propylenglykol- β -methyläther- α -[4-nitro-benzoat], 3-Diäthylamino-2-methoxy-1-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{16}H_{22}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus γ -Diäthylamino-propylenglykol- β -methyläther und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 495103; *Frdl.* 16, 2432). Beim Kochen von [β -Methoxy- γ -(4-nitro-benzoyloxy)-propyl]-quecksilberbromid (s. u.) mit Jod in Essigester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Diäthylamin auf 100° (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* 1926 I, 2246; *Frdl.* 15, 1450). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Benzol oder Isoamylalkohol). F: 143—144° (SCH.-K. A.G.; SCHOE.). Löslich in Aceton und warmem Essigester (SCHOE.).

γ -Diäthylamino-propylenglykol- β -äthyläther- α -[4-nitro-benzoat], 3-Diäthylamino-2-äthoxy-1-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{16}H_{24}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. B. Aus γ -Diäthylamino-propylenglykol- β -äthyläther und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 495103; *Frdl.* 16, 2432). Gelbliche Nadeln. F: 152°. Leicht löslich in Wasser.

γ -Benzamino-propylenglykol- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{20}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH \left(\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array} \right)$. B. Durch Schütteln von γ -Benzamino-propylenglykol- α -benzoat mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 960). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 154° (unkorr.). Leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des von Phosphoroxychlorid befreiten Reaktionsprodukts mit Alkohol und 5n-Salzsäure das Hydrochlorid des γ -Amino-propylenglykol- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoats] (S. 269).

β -[4-Nitro-benzoyloxy]- α -[β -diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{28}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus β -Oxy- α -[β -diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylester (E II 4, 943) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (Höchstes Farb., D.R.P. 364038; *C.* 1923 II, 189; *Frdl.* 14, 1243). — Öl. — Hydrochlorid. F: 143°.

O.N-Dimethyl-N-[β -(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-hydroxylamin $C_{11}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2$. B. Aus O.N-Dimethyl-N-[β -oxy-äthyl]-hydroxylamin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Zimmertemperatur (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1536). — Krystalle (aus 50%igem Methanol). F: 51,4°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

O.N-Diäthyl-N-[β -(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-hydroxylamin $C_{13}H_{18}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 49, 1536). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°. Löslich in Chloroform, heißem Benzol und heißem Alkohol, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und in Salzsäure.

[β -Methoxy- γ -(4-nitro-benzoyloxy)-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_{11}H_{13}O_6NHg = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Bromid. B. Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf 4-Nitro-benzoesäure-allylester in Methanol + Eisessig und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Kaliumbromid in Methanol (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* 1926 I, 2247; *Frdl.* 15, 1450). Gelbliches Pulver. F: 100—102°. Gibt bei aufeinanderfolgender Umsetzung mit Jod in Essigester und mit Diäthylamin bei 100° γ -Diäthylamino-propylenglykol- β -methyläther- α -[4-nitro-benzoat] (s. o.).

Bis-[4-nitro-benzoyl]-peroxyd, 4,4'-Dinitro-dibenzoylperoxyd $C_{14}H_8O_6N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2$ (H 394). *Darst.* Man läßt eine Lösung von 4-Nitro-benzoylchlorid in Toluol zu einer eiskühlten wäßrigen Lösung von Natriumperoxyd unter Rühren zutropfen und rührt das Reaktionsgemisch noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. (PRICE, KREBS, *Org. Synth.* 23 [1943], 65). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 156° (Zers.).

4-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 394; E I 162). *Darst.* Durch 6-stdg. Kochen von 4-Nitro-benzoesäure mit Thionylchlorid; Ausbeute 70—75% (McMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 147). Durch Kochen von Natrium-4-nitro-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). — E: 71,7° (NORRIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* 47, 842).

Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 526. Gibt bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Benzol je nach den Bedingungen

4-Nitro-benzoylhydrazin und N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin oder nur N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin (DANN, DAVIES, *Soc.* 1929, 1051, 1054). Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 180, 666; mit Isopropylalkohol bei 25°: No., GREGORY, *Am. Soc.* 50, 1814; mit Allylalkohol und Benzylalkohol in Äther bei Siedetemperatur und bei 99°: MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* 475, 173, 174; mit verschiedenen primären, sekundären und tertiären Alkoholen in Äther bei 25°: No., ASHDOWN, *Am. Soc.* 47, 845; No., *Ph. Ch.* 180, 668; mit Phenol bei 95°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 751. Bei der Einw. von überschüssigem 4-Nitro-benzoylchlorid auf Äthylphenylcarbinol in siedendem Äther oder Tetrachlorkohlenstoff oder ohne Lösungsmittel bei Wasserbadtemperatur erhält man [α -Chlor-propyl]-benzol als Hauptprodukt neben geringeren Mengen Äthylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] (MEISENHEIMER, *A.* 442, 193; M., SCHMIDT, *A.* 475, 176); analog verläuft die Reaktion mit Äthylvinylcarbinol (M., SCH., *A.* 475, 175); beim Kochen mit Isobutylphenylcarbinol in Äther erhält man [α -Chlor-isoamyl]-benzol (M., *A.* 442, 193). Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylphenylcarbinol unter verschiedenen Bedingungen: M., SCH., *A.* 475, 160, 176. Die Reaktion mit Diphenylcarbinol in Pyridin bei 60° sowie in siedendem Tetrachlorkohlenstoff ergibt 4-Nitro-benzoesäure-benzhydryl-ester; beim Erhitzen in Äther im Rohr auf 100° scheint nur Diphenylchlormethan zu entstehen (M., SCH., *A.* 475, 177, 178). 4-Nitro-benzoylchlorid reagiert mit Vinylphenylcarbinol und mit Äthylstyrylcarbinol in Pyridin unter Bildung der entsprechenden Ester; mit Vinylphenylcarbinol in Äther im Rohr bei 100° erhält man vorwiegend Cinnamylchlorid neben geringeren Mengen Cinnamyl-[4-nitro-benzoat]; aus Äthylstyrylcarbinol entsteht bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther im Rohr bei 100° 1-Phenyl-pentadien-(1.3) (M., SCH., *A.* 475, 179). 4-Nitro-benzoylchlorid gibt mit überschüssigem Diazomethan in Äther nach DALE, NIERENSTEIN (*B.* 60, 1027) ω -Chlor-4-nitro-acetophenon, nach BRADLEY, SCHWARZENBACH (*Soc.* 1928, 2907) 4-Nitro- ω -diazio-acetophenon. Beim Erwärmen mit dem Zinksalz des 2-Amino-selenophenols auf 100° entsteht 2-[4-Nitro-phenyl]-benzselenazol (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* 49, 2013).

Beim Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid in siedende Lösungen von Aminosäuren in 2n-Sodalösung treten sehr charakteristische, rasch verschwindende dunkelweinrote bis blauviolette Färbungen auf; Glykokoll, Cystin und Prolin zeigen die Reaktion nicht, NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Na_2S verhindern die Reaktion (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* 7, 757); Verwendung von Pyridin an Stelle von Sodalösung steigert die Empfindlichkeit der Reaktion (COLLES, GIBSON, *Soc.* 1928, 99 Anm.).

4-Nitro-benzoylbromid $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COBr}$. B. Beim Kochen von Natrium-4-nitro-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 63—64°.

4-Nitro-benzamid $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (H 394). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* 49, 2164.

4-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-4-nitro-benzamid $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ (H 395). B. Bei kurzem Erwärmen von 4-Nitro-benzaldoxim-N-methyläther (E II 7, 198) mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* 1926, 2414).

4-Nitro-benzoesäure-butylamid, N-Butyl-4-nitro-benzamid $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 102,5—103° (unkorr.) (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* 45, 3088).

4-Nitro-benzoesäure-sek.-butylamid, N-sek.-Butyl-4-nitro-benzamid $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 114,5—115,5° (unkorr.) (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* 45, 3088).

3 (oder 2)-Chlor-2 (oder 3)-[4-nitro-benzamino]-pentan $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. F: 106° bis 107° (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* 50, 2741).

N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-4-nitro-benzamid, β' -Chlor- β -[4-nitro-benzamino]-isopropylalkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. B. Durch Einw. von 5n-Salzsäure auf 3-[4-Nitro-benzoyl]-5-chlormethyl-2-phenyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4194) (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* 54, 1649). — Nadeln (aus Benzol). F: 110—112° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser.

[δ -(4-Nitro-benzamino)-butyl]-[3-(4-nitro-benzoyloxy)-phenyl]-äther, Bis-[4-nitro-benzoyl]-derivat des Resorcin-mono- [δ -amino-butyläthers] $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* 45, 536).

3-[4-Nitro-benzamino]-2-methyl-butanol-(2) $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$. Schmilzt unscharf bei ca. 65° (READ, REID, *Soc.* 1928, 1491).

γ -[4-Nitro-benzamino]-propylenglykol- α -benzoat, O^α -Benzoyl-N-[4-nitro-benzoyl]-[γ -amino-propylenglykol] $C_{17}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln von γ -Amino-propylenglykol- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat]-hydrochlorid (S. 269) mit 1 Mol 1 n-Natronlauge (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 962). Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 3-[4-Nitro-benzoyl]-5-benzoyloxymethyl-2-phenyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4221) in Essigester (BERGMANN, H. 187, 39). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 128—129° (Be., Br., D.). Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Essigester, schwer in Wasser (Be., Br., D.). — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Behandlung des von Phosphoroxychlorid befreiten Reaktionsprodukts mit Alkohol und 5 n-Salzsäure γ -Amino-propylenglykol- α -benzoat- β -[4-nitro-benzoat] (Be.).

γ -[4-Nitro-benzamino]-propylenglykol- α -[4-nitro-benzoat], O^α -N-Bis-[4-nitro-benzoyl]-[γ -amino-propylenglykol] $C_{17}H_{16}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch kurzes Erwärmen von 3-[4-Nitro-benzoyl]-5-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-2-phenyl-oxazolidin (Gemisch von Stereoisomeren) (Syst. Nr. 4221) mit Essigester und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BERGMANN, BRAND, DREYER, B. 54, 959). — Nadeln (aus Essigester). F: 139° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Hydrochlorid $C_{17}H_{16}O_8N_2 + HCl$. Platten oder Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 216° (korr.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln außer Eisessig.

4-Nitro-benzoesäure-acetylmethylamid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. B. Bei 2-stdg. Kochen von 4-Nitro-benzoesäure-methylamid mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, Soc. 1926, 2415). Aus 4-Nitro-benzaldoxim-N-methyläther bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid (B., D., Soc. 1926, 2416). — Prismen (aus Alkohol). F: 125°.

O-Äthyl-N-[4-nitro-benzoyl]-isoharnstoff $C_{10}H_{11}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, Am. Soc. 49, 3179). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 125°.

O-Butyl-N-[4-nitro-benzoyl]-isoharnstoff $C_{12}H_{15}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (BASTERFIELD, WHELEN, Am. Soc. 49, 3180). — Bläugelbe Krystalle (aus Äther). F: 118°.

N,N-Diäthyl-N'-N''-bis-[4-nitro-benzoyl]-guanidin $C_{18}H_{19}O_6N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Durch Einw. von Diäthylamin auf S-Äthyl-N,N'-bis-[4-nitro-benzoyl]-isothioharnstoff (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 462996; *Frdl.* 16, 3083). — Krystallpulver. F: 181°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, leicht in heißem Essigester und Benzol.

S-Äthyl-N,N'-bis-[4-nitro-benzoyl]-isothioharnstoff $C_{17}H_{14}O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Äther (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 456098; *Frdl.* 16, 2511). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 216° (Zers.).

4-Nitro-benzaminoessigsäure, 4-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 395). B. Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Glykokoll in Gegenwart von Alkali (MUNZEN, CERECEDO, SHERWIN, J. biol. Chem. 67, 473). Findet sich neben 4-Nitro-benzoesäure im menschlichen Harn nach Einnahme von 4-Nitro-benzaldehyd (SHERWIN, HYNES, J. biol. Chem. 47, 299). — F: 131—132° (M., C., SH.).

[4-Nitro-benzoyl]-l-(+)-alanin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Aus l-(+)-Alanin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von 1 n-Kalilauge bei 7—10° unter Rühren (COLLES, GIBSON, Soc. 1928, 101, 106). Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Strychnin in wäBr. Lösung; das Strychninsalz ist in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwerer, in Alkohol bei 50° leichter löslich als das Salz des [4-Nitro-benzoyl]-d(-)-alanins (C., G., Soc. 1928, 100, 103, 105). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 168,5—169°. 100 g Wasser lösen bei 15° 0,26 g; leicht löslich in Alkohol. Über Schmelzpunkte von Gemischen mit [4-Nitro-benzoyl]-d(-)-alanin vgl. C., G., Soc. 1928, 106. — Ammoniumsalz. $[\alpha]_{D_{20}}^{20} + 51,4^\circ$ (Wasser; c = 1,8), +15,8° (Alkohol; c = 2) (C., G., Soc. 1928, 106). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_8N_4 + C_{10}H_{10}O_6N_2 + 1,5 H_2O$. Nadeln (aus Wasser); das wasserfreie Salz kristallisiert aus absol. Alkohol in rasch verwitternden Prismen. $[\alpha]_{D_{20}}^{20}$: -1,8° bis -2,0° (Alkohol; c = 1,5) (C., G., Soc. 1928, 103). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,4 g, bei 100° 4 g.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 121—121,5° (COLLES, GIBSON, Soc. 1928, 107). $[\alpha]_{D_{20}}^{20}$: +1,3° (Alkohol; c = 1,4).

[4-Nitro-benzoyl]-d(-)-alanin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. B. s. o. bei [4-Nitro-benzoyl]-l-(+)-alanin. — Bläugelbe Nadeln (aus Wasser). F: 167,5—168° (COLLES,

GIBSON, *Soc.* 1928, 106). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_{D,1}^{20}$: —51,7° (Wasser; $c = 1,6$), —15,8° (Alkohol; $c = 1$) (C., G., *Soc.* 1928, 106). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{10}O_2N_2 + C_2H_5.OH$. Nadeln (aus absol. Alkohol). $[\alpha]_{D,1}^{20}$: —48,8° (Alkohol; $c = 0,7$, berechnet auf alkoholfreies Salz) (C., G., *Soc.* 1928, 104).

[4-Nitro-benzoyl]-di-alanin $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N.C_6H_4.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. B. Aus dl-Alanin und Benzoylchlorid in 1n-Kalilauge bei Gegenwart von Benzol unter Rühren bei 7—10° (COLLES, GIBSON, *Soc.* 1928, 101). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 194°. 100 g Wasser lösen bei 26° 0,27 g, 100 g Alkohol bei 78° 19 g; ziemlich leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in die opt.-akt. Komponenten spalten. — Silbersalz $AgC_{10}H_9O_5N_2$. Körnig. Schwer löslich in Wasser. — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{21}ON_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — Brucin-salz $C_{22}H_{26}O_4N_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_5N_2 = O_2N.C_6H_4.CO.NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 117,5—118° (COLLES, GIBSON, *Soc.* 1928, 107). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Reagiert nicht mit Ammoniak in Äther + Benzol.

[4-Nitro-benzoyl]-[α -amino-butyryl]-glycin $C_{13}H_{15}O_6N_3 = O_2N.C_6H_4.CO.NH.CH(C_2H_5).CO.NH.CH_2.CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 188—189° (ABDERHALDEN, HERMANN, *Fermentf.* 10, 149; C. 1929 I, 2313). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., H., *Fermentf.* 10, 155. — Wird durch Erepsin nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase: A., H., *Fermentf.* 10, 157.

β -[Isoamyl-(4(?)-nitro-benzoyl)-amino]-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{26}O_5N_2 = O_2N.C_6H_4.CO.N(C_5H_{11}).CH(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. F: 74—75° (SKITA, WULF, A. 458, 210).

[4-Nitro-benzoyl]-di-leucyl-glycin $C_{15}H_{19}O_6N_3 = O_2N.C_6H_4.CO.NH.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.NH.CH_2.CO_2H$. Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 184° (ABDERHALDEN, MÖLLER, H. 174, 208). Sehr schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 38°: A., M., H. 174, 200.

Bis-[4-nitro-benzoyl]-l(—)-cystin $C_{30}H_{18}O_{10}N_4S_2 = [O_2N.C_6H_4.CO.NH.CH(CO_2H).CH_2.S-]_2$. F: 193—194° (INOUE, C. 1929 II, 2770).

[4-Nitro-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N.C_6H_4.CO.NH.CH(CO_2H).CH_2.CO.NH_2$. Nadeln. F: 178° (BERLINGOZZI, G. 57, 818). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +11,0° (Wasser; $p = 4$).

4-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N.C_6H_4.CN$ (H 397; E I 164). B. Man erhitzt 4-Nitro- α -benzaloxim-benzoat auf den Schmelzpunkt und anschließend $\frac{1}{2}$ Stde. auf 140—145° (NEBER, HARTUNG, RUOPP, B. 58, 1239). Aus 4-Nitro- β -benzaloxim beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und kalter 2n-Natronlauge (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 123, 1198). Bei kurzem Erhitzen von 4-Nitro- β -benzaloxim-O-[2,4-dinitro-phenyläther] mit alkoh. Kalilauge (B., TRUSZKOWSKI, *Soc.* 125, 1093). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von kalter 2n-Natronlauge auf 4-Nitro- β -benzaloxim-O-acetat (BR., McH., *Soc.* 127, 2423; vgl. HAUSER, JORDAN, *Am. Soc.* 57 [1935], 2451). — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoff in verd. Alkohol + Essigester bei Gegenwart von Nickel und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure 4-Amino-benzaldehyd (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 834). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methylalkoholische oder äthylalkoholische Lösungen entstehen die entsprechenden Ester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 172). Wird durch Benzoin in siedender Natrium-äthylat-Lösung zu 4,4'-Dicyan-azoxybenzol reduziert (NISBET, *Soc.* 1927, 2084). Gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-phenol auf 135—140° geringe Mengen 2-[4-Nitro-phenyl]-benzoxazol (SKRAUP, MOSER, B. 55, 1098). — Wirkt auf Hunde stark giftig (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 468).

[1-Menthon]-oxim-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{22}O_4N_2 = O_2N.C_6H_4.CO.O.N:C_6H_8(CH_3).CH(CH_3)_2$. B. Aus [1-Menthon]-oxim und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* 1927, 1282). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102,5°.

dl-Piperiton- α -oxim-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{20}O_4N_2 = O_2N.C_6H_4.CO.O.N:C_6H_5(CH_3).CH(CH_3)_2$. B. Aus dl-Piperiton- α -oxim und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther (READ, SMITH, BENTIVOGLIO, *Soc.* 121, 591). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in heißen verdünnten Säuren und Alkalien. — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Benzol 4-Nitro-benzoesäure und ein dunkelbraunes Öl.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylester, N-[4-Nitro-benzoyloxy]-urethan $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N.C_6H_4.CO.O.NH.CO_2.C_2H_5$. B. Aus dem Natriumsalz des Carbohydroxamsäureäthylesters und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°. — Silbersalz $AgC_{10}H_9O_6N_2$. Gelb. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-propylester $C_{11}H_{13}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 75°. — Silbersalz $AgC_{11}H_{13}O_6N_2$. Gelb. *F*: ca. 235°. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-butylester $C_{13}H_{15}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindungen (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 74°. — Silbersalz $AgC_{13}H_{15}O_6N_2$. In feuchtem Zustand gelb, nach dem Trocknen farblos. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-äthylester, N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-urethan $C_{13}H_{15}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylesters und Äthyljodid in Äther, Chloroform oder Ligroin im Dunkeln (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Nicht näher beschrieben.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-propylester $C_{13}H_{15}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). *F*: 43°.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-butylester $C_{14}H_{17}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Nicht näher beschrieben.

4-Nitro-benzhydroxylsäurechlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot OH$ (H 399). *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf 4-Nitro- α -benzaldoxim in absol. Äther unter Kühlung (RHEIN-BOLDT, *A.* 451, 175). — Hellgelbe Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F*: 123,5—124°.

4-Nitro-benzoylhydrazin, 4-Nitro-benzhydrazid $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 399; E I 164). *B.* Analog 2-Nitro-benzoylhydrazin (S. 246) (DANN, DAVIES, *Soc.* 1929, 1051, 1054). — *F*: 217°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Benzaldehyd-[4-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH : N : CH \cdot C_6H_5$ (H 399). *F*: 259° (DANN, DAVIES, *Soc.* 1929, 1054). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

N-Benzoyl-N'-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 164). Hellgelb. *F*: 239° (unkorr.) (GILBERT, *Am. Soc.* 49, 292). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von etwas Anilin.

N,N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$ (H 400). *B.* Analog N,N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin (S. 247) (DANN, DAVIES, *Soc.* 1929, 1051, 1055). — *F*: 291°. [BÄRMANN]

4-Fluor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_2NF$, Formel I. *B.* Durch Oxydation von 4-Fluor-2-nitro-diphenyl mit Chromsäure in Eisessig (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 517; *C.* 1923 I, 312). — Gelblich. *F*: 130°.

4-Fluor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_2NF$, Formel II (E I 165). Zur Bildung durch Nitrierung von 4-Fluor-benzoesäure vgl. ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 534; *C.* 1922 I, 22. — Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Petroläther und Benzol; Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,4859, bei 40°: 0,8873, bei 60°: 2,2926 g in 100 cm³ (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 537). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* in Wasser bei 25°: $4,3 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 543). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylatlösung bei 25°: R., *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 547. — Die Alkalisalze sind rot und leicht löslich in Wasser; die Erdalkalisalze sind gelb bis orange und leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_9H_8O_4NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelb. *F*: 45,3° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 536; *C.* 1922 I, 22). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol.

4-Fluor-3-nitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_2NFC l = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot COCl$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{130} : 210° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 536; *C.* 1922 I, 22). Löslich in Alkohol und Äther. — Gegen Wasser ziemlich beständig. Gibt mit 1 Mol Ammoniak in absol. Äther 4-Fluor-3-nitro-benzamid, mit wäbr. Ammoniak 3-Nitro-4-amino-benzamid.

4-Fluor-3-nitro-benzamid $C_7H_5O_3N_2F = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Ammoniak auf 4-Fluor-3-nitro-benzoylchlorid in absol. Äther (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 536; *C.* 1922 I, 22). — *F*: 153°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

4-Chlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_2NCl$, Formel III (H 401; E I 165). Darstellung durch Verseifung des Nitrils mit Schwefelsäure (H 401): HUNN, *Am. Soc.* 45, 1026.

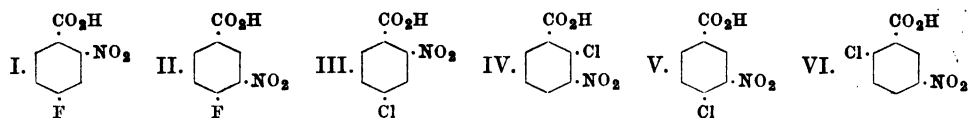
4-Chlor-2-nitro-benzonitril $C_7H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CN$ (H 401). Darstellung aus 4-Chlor-2-nitro-anilin nach CLAUS, KURZ (*J. pr.* [2] 87, 197); HUNN, *Am. Soc.* 45, 1026. — F: 97°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 4-Chlor-2-amino-benzamid.

2-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel IV (H 402). B. Bei mehrtägigem Kochen von 2-Chlor-3-nitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,37) (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598). Durch Einw. von Chlor auf Anhydro-[3-nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure] (Syst. Nr. 2354) (WHITMORE, CULHANE, *Am. Soc.* 51, 604). — F: 181° (K., St.), 180—182° (WH., C.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver in Alkohol 6-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1916).

Methylester $C_8H_7O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 70° (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 225—235° 6,6'-Dinitro-diphenylsäure-dimethylester.

Äthylester $C_9H_9O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp: 314° (Zers.) (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598). — Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol auf 100° 7-Nitro-indazolon (Syst. Nr. 3567); beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol auf 100° erhält man 6-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)-äthylester und 2-Phenyl-7-nitro-indazolon (K., WITHAM, *Soc.* 119, 1056, 1057).

4-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel V (H 402; E I 165). B. Aus 4-Chlor-3-nitro-butyrophenon durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* 119, 1888). — Darst. Man erwärmt 4-Chlor-benzoesäure mit 4 Vol. Salpetersäure (D: 1,6) auf dem Wasserbad bis zur Lösung; Ausbeute ca. 90% (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2646). —



F: 182,5° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 537; C. 1922 I, 22). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,052, bei 40°: 0,071, bei 60°: 0,1367 g in 100 cm³ (R.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,8 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (R.). — Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff bei der Einw. von wäbrig-alkoholischer Kalilauge bei 82°: DAVIES, WOOD, *Soc.* 1928, 1129. Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ -Lösung in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff 2-Mercapto-benzthiazol-carbonsäure-(5) (Syst. Nr. 4330) (TEPFEMA, SEBRELL, *Am. Soc.* 49, 1757).

4-Chlor-3-nitro-benzonitril $C_7H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CN$ (H 403). B. Beim Behandeln von 4-Chlor-benzonitril mit auf 0° abgekühlter Salpetersäure (D: 1,52) (MATTAAR, *R.* 41, 26) oder mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 5° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1927, 1118). — F: 100—101° (LE F., TURNER), 101° (DUNLOP, MACRAE, TUCKER, *Soc.* 1934, 1676). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung sowie mit Natriumphenolat in Methanol und Alkohol bei 25°: M., *R.* 41, 105, 107, 110. Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Nitro-4-hydrazino-benzonitril (Syst. Nr. 2080) (M., *R.* 41, 33). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entstehen 2-Nitro-4-cyan-hydrazobenzol (Syst. Nr. 2080) und 2-Phenyl-5-cyan-benzotriazol (Syst. Nr. 3902) (M., *R.* 41, 36). Bei der Umsetzung mit α -Methyl-phenylhydrazin erhält man 3-Nitro-4-[β -methyl- β -phenyl-hydrazino]-benzonitril (M., *R.* 41, 37). Geschwindigkeit der Reaktion mit Piperidin in Benzol bei 15° und beim Siedepunkt: BREWIN, TURNER, *Soc.* 1928, 332.

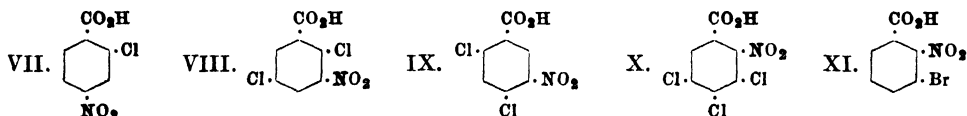
6-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel VI (H 403). B. Durch Oxydation von 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd mit Permanganat in alkal. Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1926, 151). — Zur Darstellung durch Nitrierung von 2-Chlor-benzoesäure (H 403) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 162. — Beim Erhitzen mit 2-Nitro-anilin, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol auf 155° entstehen neben beträchtlichen Mengen einer bei 140—141° schmelzenden Säure (gelbe Krystalle aus Xylol) geringe Mengen 4,2'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) und 5-Nitro-salicylsäure (GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* 9, 771). Gibt beim Erhitzen mit α -Naphthylamin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver in Glycerin auf 140° 5-Nitro-2- α -naphthylamino-benzoesäure (LESNIANSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 86; C. 1929 I, 3105); reagiert analog mit β -Naphthylamin (L.), m-Phenylendiamin (GOLDSTEIN, DE SIMÓ, *Helv.* 10, 603), N,N-Dimethyl-m-phenylendiamin und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1911), 4-Amino-phenol (G., VAYMATCHAR, *Helv.* 11, 243), p-Anisidin und p-Phenetidin (L.). Bei der analogen Umsetzung mit N,N-Diäthyl-m-phenylendiamin entsteht 4,4'-Dinitro-diphenylsäure (TUTTLE), beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver in

Isoamylalkohol auf 150° erhält man 4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) und N.N'-Bis-[6-chlor-3-nitro-benzoyl]-p-phenylendiamin (?) (GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* 9, 769). Gibt bei kurzem Erhitzen mit Piperidin 5-Nitro-2-piperidino-benzoesäure (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1914; LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1927, 1117).

Kaliumsalz. Nadeln (MINAJEW, RIPPER, *Ж.* 54, 677; *C.* 1924 I, 905).

Äthylester $C_6H_5O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 403). *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1927, 1117). — Kp_{16} : 190—191°. — Liefert mit Hydrazinhydrat in siedendem absolutem Alkohol 5-Nitro-2-hydrazino-benzoesäure-äthylester und 5-Nitro-indazonol (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1055). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin erhielten KENNER, WITHAM entgegen den Angaben von RUPE (*B.* 80, 1099; H 403) nur 5-Nitro-2-phenylhydrazino-benzoesäure-äthylester.

6-Chlor-3-nitro-benzonitril $C_7H_5O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$ (H 404). *B.* Aus 2-Chlor-benzonitril durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur (BORSCHKE, *B.* 54, 664; BAUDET, *R.* 43, 708). Beim Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro- α -benzaloxim (E II 7, 203) mit PCl_5 in absol. Äther (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446, 224). — F: 105° bis 106° (M., Z., v. K.), 108—109° (Bo.; BAU.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 5-Nitro-2-methoxy-benzonitril; reagiert analog mit Natriumäthylat-Lösung und mit Natriumphenolat in Alkohol (BAU., *R.* 43, 709). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung bei 25° und 35°: BAU., *R.* 43, 719, 721, 722, 723. Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130° 5-Nitro-2-amino-benzonitril; reagiert unter ähnlichen Bedingungen mit Methylamin, Äthylamin, Dimethylamin, Anilin, m-Toluidin, p-Toluidin und p-Phenylendiamin, jedoch nicht mit o-Toluidin und Methylanilin (BAU., *R.* 43, 710, 712, 713, 714, 715). Mit Hydrazinhydrat in Alkohol erhält man 5-Nitro-2-hydrazino-benzonitril (BAU., *R.* 43, 714; Bo., *B.* 54, 664). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol im Rohr auf 135° entsteht 4-Nitro-2-cyanhydrazobenzol (BAU., *R.* 43, 718). — Ruft auf der Haut heftiges Jucken hervor (BAU., *R.* 43, 709).



2-Chlor-4-nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4NCl$, Formel VII (H 404). Bei der Einw. von p-Phenylendiamin in Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat in siedendem Isoamylalkohol entsteht 4-Nitro-benzoesäure (GOLDSTEIN, DE SIMÓ, *Helv.* 10, 603).

2,5-Dichlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_2$, Formel VIII. *B.* Durch Oxydation von 2,5-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 2381). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°.

4,6-Dichlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_2$, Formel IX. *B.* Durch Behandeln von 2,4-Dichlor-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10° (VILLIGER, *B.* 61, 2598). — Tafeln (aus 30%iger Essigsäure). F: 161—163°. Ist isomorph mit 6-Chlor-3-nitro-4-oxy-benzoesäure. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge 6-Chlor-3-nitro-4-oxy-benzoesäure. Mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven bei 150° erhält man 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (V., *B.* 61, 2597). — Calciumsalz. Krystalle. Schwer löslich.

3,4,5-Trichlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_3$, Formel X. *B.* Durch Oxydation von 3,4,5-Trichlor-2-nitro-benzaldehyd mit Permanganat in alkal. Lösung (VAN DE BUNT, *R.* 48, 133). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—181,5°. Sehr leicht löslich in Aceton und Äther, ziemlich leicht in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther. — Wird beim Kochen mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in 3,4,5-Trichlor-2,6-dinitro-benzoesäure übergeführt.

3-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4NBr$, Formel XI (H 405; E I 165). *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-2-nitro-toluol mit Permanganat in siedender Magnesiumsulfat-Lösung (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1804; vgl. ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* 1929, 2741).

Äthylester $C_6H_5O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 406). Nadeln. F: 132°¹⁾ (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1804). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 180° 2,2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonensäure-(3,3')-diäthylester.

4-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4NBr$, Formel XII (H 406). *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-2-nitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,37) oder besser mit Permanganat in siedender

¹⁾ Vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk.

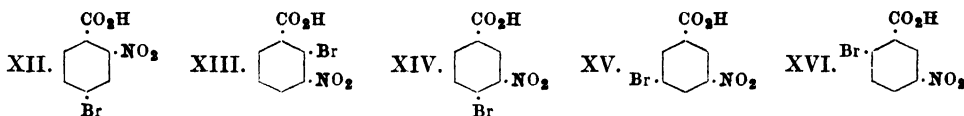
Magnesiumsulfat-Lösung (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1803). Durch Umsetzung von diazotierter 2-Nitro-4-amino-benzoesäure mit Kalium-kupfer(I)-bromid-Lösung; Ausbeute ca. 50% (ETTINGER, FRIEDLÄNDER, *B.* 45 [1912], 2079).

2-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_6H_4O_4NBr$, Formel XIII (H 406; E I 165). Zur Bildung aus Anhydro-[3-nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure] und Brom (E I 165) vgl. noch WHITMORE, CULHANE, *Am. Soc.* 51, 604.

4-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_6H_4O_4NBr$, Formel XIV (H 406; E I 165). *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd mit wäBr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 21, 24). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). *F.*: 203° (H., B.). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0265, bei 40°: 0,0492, bei 60°: 0,1 g in 100 cm³ (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 536; *C.* 1922 I, 22). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* in Wasser bei 25°: $5,7 \times 10^{-1}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 544; *C.* 1922 I, 22).

Äthylester $C_8H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 407). *F.*: 75° (BORSCHKE, *B.* 54, 661 Anm. 1). — Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Nitro-4-hydrazino-benzoesäure-äthylester (B., *B.* 54, 661). Gibt mit Natriumphenolat in siedendem Benzol 3-Nitro-4-phenoxy-benzoesäure-äthylester (B., *B.* 56, 1490).

4-Brom-3-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CN$ (H 407; E I 165). Darstellung durch Behandlung von 4-Brom-benzonitril mit Salpetersäure (D: 1,52) (vgl. E I 165): MATTAAR, *R.* 41, 25. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-methoxy-benzonitril; reagiert analog mit Natriumäthylat-Lösung (M.) und mit Natriumphenolat in Alkohol (M.) oder in Benzol (BORSCHKE, *B.* 56, 1490). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung bei 25°: M., *R.* 41, 106, 107. Umsetzung mit aliphatischen und aromatischen Aminen: M., *R.* 41, 27—33. Reagiert mit Hydrazinhydrat wie die entsprechende Chlorverbindung (S. 275) (M., *R.* 41, 33; B., *B.* 54, 660); analoge Umsetzung erfolgt auch beim Erwärmen mit Benzhydrazid und Natriumacetat in Alkohol (B., *B.* 54, 662). Geschwindigkeit der Reaktion mit Piperidin in Benzol bei 15° und beim Siedepunkt: BREWIN, TURNER, *Soc.* 1928, 332.



5-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XV (H 407; E I 166). *B.* Durch Oxydation von 5-Brom-3-nitro-diphenyl mit Chromtrioxyd in Eisessig (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* 1927, 1138). — *F.*: 159—160° (korr.).

6-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XVI (H 407; E I 166). *B.* Beim Erwärmen von 2-Brom-acetophenon mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure auf ca. 140° (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446, 224). — *F.*: 180—181° (BAMBERGER, *B.* 57, 2090).

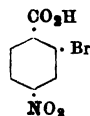
6-Brom-3-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CN$ (H 408). *B.* Aus 2-Brom-benzonitril und absol. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (BAUDET, *R.* 43, 709). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 121°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 5-Nitro-2-methoxy-benzonitril. Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung bei 25° und 35°: B., *R.* 43, 719, 722, 723, 724. — Ruft auf der Haut heftiges Jucken hervor.

2-Brom-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, s. nebenstehende Formel (H 408). *B.* Bei der Oxydation von 2-Brom-4-nitro-toluol mit 30%iger Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber und Kaliumchlorat bei 100° (FREJKA, VITHA, *C.* 1925 II, 1153; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 2332). Aus den Estern der 4-Nitro-2-chlormercuri-benzoesäure beim Behandeln mit Bromwasser und nachfolgenden Verseifen (WHITMORE, MIDDLETON, *Am. Soc.* 44, 1549). — *F.*: 163° (WH., M.), 166—167° (F., V.).

2-Brom-4-nitro-benzoesäure - [β-chlor-äthylester] $C_9H_8O_4NClBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Nadeln. *F.*: 59—60° (FREJKA, VITHA, *C.* 1925 II, 1153; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 2332).

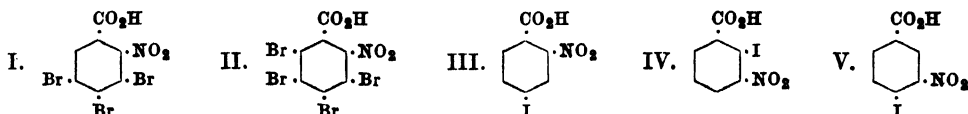
Äthylenglykol-bis-[2-brom-4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{10}O_8N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Brom-4-nitro-benzoesäure und Äthylendibromid bei 110° (FREJKA, VITHA, *C.* 1925 II, 1153; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 2332). — Krystalle (aus Chloroform). *F.*: 134—135°.

2-Brom-4-nitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_3NClBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (FREJKA, VITHA, *C.* 1925 II, 1153; *Chem. Abstr.* 19 [1925], 2332). — Nadeln. *F.*: 132—133°.



3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NBr_3$, Formel I. B. Durch Oxydation von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (JANSE, R. 40, 304). — Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 240°, ist bei 264° geschmolzen.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzoesäure $C_7HO_4NBr_4$, Formel II. B. Durch Nitrierung von 2.3.4.5-Tetrabrom-benzoesäure mit Salpetersäure und wenig Schwefelsäure bei 50—55° (VAN DE BUNT, R. 48, 140). — F: 238—240°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther.

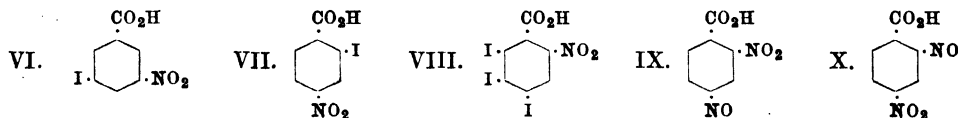


4-Jod-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel III (E I 166). B. Durch Behandeln von 4-Jod-2-nitro-toluol mit Chromschwefelsäure in Eisessig + Acetanhydrid bei 5—15° (KALB, VOGEL, B. 57, 2123). — Blättchen. F: 192—193°.

2-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel IV. B. Beim Behandeln von Anhydro-[3-nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure] mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (WHITMORE, CULHANE, Am. Soc. 51, 604). Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute beim Diazotieren von 3-Nitro-anthranilsäure mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ und rauchender Salpetersäure unterhalb 10° und nachfolgenden Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (JAMES, KENNER, STUBBINGS, Soc. 117, 776). — Prismen (aus Wasser). F: 206° (J., K., St.), 204—205,5° (WH., C.).

Äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 54° (KENNER, STUBBINGS, Soc. 119, 599). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 225—235° 6.6'-Dinitro-diphen-säure-diäthylester.

4-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel V (H 409). B. Durch Oxydation von 4-Jod-3-nitro-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, Soc. 1927, 25). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 213°.



5-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel VI (H 409). B. Durch Diazotieren von 5-Nitro-3-amino-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ unterhalb —2° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (MCALISTER, KENNER, Soc. 1928, 1914).

Äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 59—60° (MCALISTER, KENNER, Soc. 1928, 1914).

2-Jod-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel VII (H 409; E I 166). Zur Bildung durch Behandlung von diazotierter 4-Nitro-2-amino-benzoesäure mit Kaliumjodid-Lösung (E I 166) vgl. BRENNANS, PROST, C. r. 178, 1555; PUFÄHL, B. 62, 2818. — F: 146—147° (korr.) (PU.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol (BR., PR.). — Bariumsalz. Gelb (BR., PR.).

Methylester $C_8H_6O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 94° (korr.) (PUFÄHL, B. 62, 2818). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200° 5.5'-Di-nitro-diphen-säure-dimethylester.

4.5.6-Trijod-2-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NI_3$, Formel VIII. B. Aus diazotierter 2.4-Dijod-6-nitro-3-amino-benzoesäure und Kaliumjodid-Lösung (KALB, Mitarb., B. 59, 1869). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°.

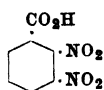
4-Nitroso-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_5N_2$, Formel IX. B. Durch Behandlung von 2.4-Di-nitro-benzaldehyd mit Kaliumcyanid-Lösung in Eisessig (HELLER, J. pr. [2] 106, 12). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Färbt sich von 210° an dunkel; F: ca. 230° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Löslich in Eisessig, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln; die Lösung in Eisessig ist in der Hitze grün und wird beim Erkalten gelb. Leicht löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. Löst sich in Natronlauge unter Dunkelfärbung und Zersetzung. — Wird von rauchender Salpetersäure zu 2.4-Dinitro-benzoesäure oxydiert.

Methylester $C_8H_4O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure und Dimethyl-sulfat in Sodalösung (HELLER, J. pr. [2] 106, 12). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 141° (unter Grünfärbung). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol und Chloroform mit grüner Farbe.

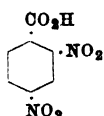
2-Nitroso-4-nitro-benzoesäure $C_7H_5O_6N_2$, Formel X (H 411). *B.* Entsteht aus 2.4-Dinitrobenzaldehyd (vgl. H 411) auch bei Einw. von Kaliumcyanid und Ammoniumacetat in eiskaltem wäbrig-alkoholischem Ammoniak (HELLER, *J. pr.* [2] 106, 11). — Ammoniumsalz. Krystallinisch.

2.3-Dinitro-benzoesäure $C_7H_5O_6N_2$, Formel XI (H 411). *B.* Bei der Oxydation von 2.3-Dinitro-1-äthyl-benzol mit Kaliumdichromat und siedender 65%iger Schwefelsäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* 1928, 981). — Mischbarkeit mit Wasser bei Drucken zwischen 10 und 110 kg/cm²: TIMMEERMANS, *J. Chim. phys.* 20, 506. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 123,3° (T.).

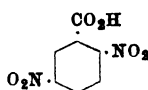
Methylester $C_8H_7O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Methanol). F: 134° (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* 1928, 981).



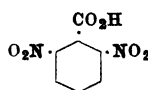
XI.



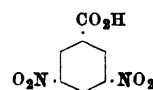
XII.



XIII.



XIV.



XV.

2.4-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2$, Formel XII (H 411; E I 166). *B.* Durch Oxydation von 2.4-Dinitro-benzaldehyd oder von 4-Nitroso-2-nitro-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure (HELLER, *J. pr.* [2] 106, 12). — Verteilung zwischen Wasser einerseits und Xylol, Chloroform oder Äther andererseits bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 221, 228, 621. Wird der Lösung in Aceton beim Schütteln mit Glycerin bei 25° nicht entzogen (SM., *J. phys. Chem.* 25, 729). Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* 122, 373. Elektrische Leitfähigkeit von 2.4-Dinitro-benzoesäure in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 141; von Gemischen mit Anilin in Methanol bei 25°: GO., AAS, *Ph. Ch.* 112, 441. Ionenbeweglichkeit in Methanol und Alkohol: ULLICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenem p_H bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* 46, 1261. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium in Wasser m-Phenylendiamin, in Alkohol geringe Mengen 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (KORCZYNSKI, PIASECKI, *Anz. Akad. Krakau* [A] 1917, 178, 182; *C.* 1921 I, 866). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* 56, 1946.

Ammoniumsalz $NH_4C_7H_3O_6N_2$. Bei 20° lösen 100 g Wasser 62,70 g, 100 g Methanol 21,39 g, 100 g Alkohol 3,85 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* 45, 3000). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AAS, *Ph. Ch.* 112, 426; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Phenylhydrazinsalz. F: 163° (Zers.) (HELLER, *J. pr.* [2] 106, 12).

Butylester $C_{11}H_{13}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Eisessig). F: 70° (BRILL, *Am. Soc.* 48, 1323).

N-[2.4-Dinitro-benzoyl]-benzimidchlorid $C_{14}H_7O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2.4-Dinitro-benzil-7'-oxim in kaltem Äther (BISHOP, BRADY, *Soc.* 121, 2369). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, beim Aufbewahren in feuchtem Äther oder rascher bei der Einw. von verd. Natronlauge auf die äther. Suspension unter Bildung von Benzonitril und 2.4-Dinitro-benzoesäure.

2.4-Dinitro-benzonitril $C_7H_3O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CN$ (H 412). *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 2.4-Dinitro-benzil-7'-oxim in kaltem Äther (BISHOP, BRADY, *Soc.* 1926, 813).

2.5-Dinitro-benzoesäure $C_7H_5O_6N_2$, Formel XIII (H 412). *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Dinitro-1-äthyl-benzol mit Chromschwefelsäure oder Salpetersäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* 1928, 982). — Darstellung durch aufeinanderfolgende Oxydation von 5-Nitro-2-amino-toluol mit Kaliumpersulfat und konz. Schwefelsäure und mit Chromschwefelsäure: LANGLEY, *Org. Synth.* 22 [1942], 44.

2.6-Dinitro-benzoesäure $C_7H_5O_6N_2$, Formel XIV (H 412; E I 166). *B.* Durch Oxydation von 2.6-Dinitro-1-äthyl-benzol mit siedender rauchender Salzsäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* 1928, 980).

3.5-Dinitro-benzoesäure $C_7H_5O_6N_2$, Formel XV (H 413; E I 167). *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dinitro-1-äthyl-benzol mit Kaliumdichromat und 50%iger Schwefelsäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* 1928, 982). — Darstellung durch Nitrierung von Benzoessäure (vgl. H 413):

KING, MURCH, *Soc.* 127, 2638; BREWSTER, WILLIAMS, PHILLIPS, *Org. Synth.* 22 [1942], 48, 49. — F: 205° (CHATTAWAY, COULSON, *Soc.* 1927, 679). Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. Löslichkeit bei 25° in trockenem Benzol: $4,88 \times 10^{-3}$, in mit Wasser gesättigtem Benzol: $8,676 \times 10^{-3}$ Mol/kg (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 181, 180). Verteilung zwischen Wasser einerseits und Xylol, Chloroform und Äther andererseits bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 221, 229, 621. Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Dichte und Viscosität einer Lösung in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* 122, 375. Elektrische Leitfähigkeit von 3,5-Dinitro-benzoesäure bei 25° in wasserhaltigem Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 142; von Gemischen mit Anilin in Methanol: GO., AAS, *Ph. Ch.* 112, 440; von Gemischen mit α -Picolin und Anilin: GO., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 257. Ionenbeweglichkeit in Methanol und Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Einfluß von 3,5-Dinitro-benzoesäure auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in 4-Amino-azobenzol in Anilin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat in wäBr. Lösung in der Hauptsache Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr wenig Ammoniak (RICCA, *G.* 57, 272). Wird durch Schwefelammonium in heißer wäBriger Lösung zu 3,5-Diamino-benzoesäure reduziert (KORCZYNSKI, PIASECKI, *Anz. Akad. Krakau* [A] 1917, 182; *C.* 1921 I, 866). — Gibt mit 2,5-Dioxo-piperazin und analogen Verbindungen, mit Cystin und Cystein, sowie mit Peptonen und Proteinen in siedender Sodalösung rote Färbungen (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* 140, 100). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* 56, 1946.

Natriumsalz $NaC_7H_5O_6N_2$. Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Formamid bei 15°, 25° und 35°: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 84. Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in absolutem und wasserhaltigem Methanol: GOLDSCHMIDT, AAS, *Ph. Ch.* 112, 425; in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* 99, 135. — Eisen(III)-salz $Fe_3(C_7H_5O_6N_2)_3(OH)$. Fleischrotes Pulver (WEINLAND, HERGET, *Ar.* 1924, 176).

3,5-Dinitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_8H_5O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 414). B. Aus 3,5-Dinitro-benzoylchlorid, Methanol und Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 110—110,5° (R.), 107,8° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3,5-Dinitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_9H_7O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 414). B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 93—94° (R.), 92,7° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3,5-Dinitro-benzoesäure-[β -chlor-äthylester] $C_9H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Beim Erhitzen von Äthylenchlorhydrin mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid (JONES, BURNS, *Am. Soc.* 47, 2973). — F: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

3,5-Dinitro-benzoesäure-propylester, Propyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 74—75° (R.), 73° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3,5-Dinitro-benzoesäure-[γ -chlor-propylester] $C_{10}H_9O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Aus Trimethylenchlorhydrin und 3,5-Dinitro-benzoylchlorid (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* 1929, 271). — Tafeln (aus Petroläther). F: 77°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-[β , γ -dibrom-propylester] $C_{10}H_7O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. B. Durch Einw. von Brom auf 3,5-Dinitro-benzoesäure-allylester in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3147). — Tafeln (aus Alkohol). F: 85°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-isopropylester, Isopropyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_{13}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und Isopropylalkohol in Äther (FIERZ-DAVID, HANNIG, *Helv.* 8, 922) oder in Gegenwart von Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 121—122° (R.), 122,1° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3,5-Dinitro-benzoesäure-[β , β' -dichlor-isopropylester], α -Dichlorhydrin-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_9O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. B. Aus α -Dichlorhydrin und 3,5-Dinitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-butylester, Butyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{15}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — Krystalle (aus Eisessig). F: 61° (BRILL, *Am. Soc.* 43, 1323), 61—63° (R.), 62,5° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426), 64° (MARVEL, BRODERICK, *Am. Soc.* 47, 3047).

3,5-Dinitro-benzoesäure-sek.-butylester, sek.-Butyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{17}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus sek.-Butylalkohol und 3,5-Dinitro-benzoylchlorid bei 85—90° (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75,6° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isobutylester, Isobutyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 87—88° (R.), 86,5° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-tert.-butylester, tert.-Butyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. B. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von tert.-Butylalkohol mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 141,5—142,5°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-amylester, n-Amyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{15}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 46,4° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methylpropylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat], sek.-n-Amyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62,1° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoat des 1-Chlor-pentanol-(2) $C_{12}H_{13}O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 1-Chlor-pentanol-(2) mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid auf 135° (KOELSCH, McELVAIN, *Am. Soc.* 51, 3393). — Tafeln (aus Alkohol). F: 83—84°.

Diäthylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Diäthylcarbinol mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* 51, 1234). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 101°.

sek.-Butylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 70—70,5°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-tert.-amylester, tert.-Amyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem tert.-Butylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 117—118°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-isoamylester, Isoamyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 61—62°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-hexylester, n-Hexyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 60—61° (R.), 58,4° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methylbutylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 38,6° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isoheylester, Isoheptyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 69,8° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-heptylester, n-Heptyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 47—48,5° (R.), 46,9° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methyl-n-amyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 49,4° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isoheptylester, Isoheptyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 54,5° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-octylester, n-Octyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 61—62° (R.), 60,8° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-di-octyl-(2)-ester, di-Methyl-n-hexyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 32,2° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426; vgl. REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isoctylester, Isooctyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 58,3° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-nonylester, n-Nonyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{16}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 52,2° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methyl-n-heptyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{16}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 42,8° (korr.).

Propyl-tert.-amyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{16}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. F: 71,5—72,5° (CONANT, WEBB, MENDUM, *Am. Soc.* 51, 1253).

3,5-Dinitro-benzoesäure-n-decylester, n-Decyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{24}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. B. Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 56° bis 57°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-allylester, Allyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$. B. Aus Allylalkohol und 3,5-Dinitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3147) oder bei Gegenwart von Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50° (FAL., Fo.), 49–50° (R.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton Glycerin- α -[3,5-dinitro-benzoat] (FAL., Fo). Gibt mit Brom in Chloroform 3,5-Dinitro-benzoesäure- $[\beta,\gamma$ -dibrom-propylester] (FAL., Fo.).

3,5-Dinitro-benzoesäure-cyclohexylester, Cyclohexyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. B. Aus 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und Cyclohexanol in Äther (FIERZ-DAVID, HANNIG, *Helv.* 8, 921) oder in Benzol + Pyridin (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 112° bis 113° (R.), 125° (F.-D., H.).

3,5-Dinitro-benzoat des cis-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 967).

3,5-Dinitro-benzoat des trans-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 968).

3,5-Dinitro-benzoat des cis-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 70–71° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 757).

3,5-Dinitro-benzoat des trans-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 30–31° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 757).

Äthyl-cyclopentyl-carbinol-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_5H_9$. Krystalle (aus Alkohol). F: 88–89° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 966).

3,5-Dinitro-benzoat des 1'3'-Dipropyl-cyclopentanols-(2') $C_{18}H_{24}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot (CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 40,5–41,5° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765).

3,5-Dinitro-benzoat des 1'3'-Dipropyl-cyclopentanols-(2') $C_{18}H_{24}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot (CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Blättchen (aus Petroläther). F: 45–46° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765).

3,5-Dinitro-benzoesäure-geranylester, Geranyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{20}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Aus 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und Geraniol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 62–63°.

3,5-Dinitro-benzoat eines α -Terpineols $C_{17}H_{20}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle. F: 78–79° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802).

3,5-Dinitro-benzoat des cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{24}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 122,5–123,5° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

3,5-Dinitro-benzoat des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{24}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 124–125° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

3,5-Dinitro-benzoat des Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinols $C_{19}H_{24}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_5H_9) \cdot C_6H_{11}$. F: 102° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

3,5-Dinitro-benzoesäure-phenylester, Phenyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Natriumphenolat mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in Xylol (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1923 III, 1358). — F: 145–146°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-[4-nitro-phenylester] $C_{13}H_9O_8N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf 3,5-Dinitro-benzoesäure und 4-Nitro-phenol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; *C.* 1924 II, 2152). — Krystalle mit 1 $CH_3 \cdot CO_2H$ (aus Eisessig). F: 188°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-o-tolyester, o-Tolyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1923 III, 1358). — F: 133–134°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-m-tolyester, m-Tolyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1923 III, 1358). — F: 160–162°.

3,5-Dinitro-benzoesäure-p-tolyester, p-Tolyl-[3,5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1923 III, 1358). — F: 180–182°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[2-äthyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 963).

3.5-Dinitro-benzoesäure-[4-äthyl-phenylester] $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 132—133° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 963).

3.5-Dinitro-benzoesäure- α -phenäthylester, α -Phenäthyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. F: 95° (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* 1928, 1797).

3.5-Dinitro-benzoesäure-carvacrylester, Carvacrol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; C. 1928 III, 1358). — F: 76—77°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-thymylester, Thymol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; C. 1928 III, 1358). — F: 102—103°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[2-methoxy-phenylester], Guajacol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. B. Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; C. 1928 III, 1358). — F: 138—139°.

Glycerin- α -[3.5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus dem Mononatriumsalz des Glycerins und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 127, 2763). Durch Einw. von Permanganat auf 3.5-Dinitro-benzoesäure-allylester in wäbr. Aceton (FAL., FO., *Soc.* 1926, 3147). Bei der Hydrolyse von Glycerin- α , β -isopropylidenäther- α' -[3.5-dinitro-benzoat] (Syst. Nr. 2691) mit 0,5 n-Salzsäure bei 70—80° (FAL., FO., *Soc.* 127, 2764). — Nadeln (aus Chloroform, Alkohol oder Wasser). F: 118°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[α -chlor-benzylester] $C_{14}H_9O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. B. Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur in Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Essigester). F: 135—136°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[α -brom-benzylester] $C_{14}H_9O_6N_2Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. B. Aus 3.5-Dinitro-benzoylbromid und Benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 126—127°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[α -chlor-4-brom-benzylester] $C_{14}H_8O_6N_2ClBr = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 145—146°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[2, α -dibrom-benzylester] $C_{14}H_8O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 3.5-Dinitro-benzoylbromid und 2-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 119—122°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[4, α -dibrom-benzylester] $C_{14}H_8O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 3.5-Dinitro-benzoylbromid und 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 151—152°.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_{11}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO]_2O$ (E I 167). Krystalle (aus Toluol). F: 219—221° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — Liefert beim Kochen mit 1,5 bis 2,5 Mol Oxalylchlorid 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606).

3.5-Dinitro-benzoylchlorid $C_7H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot COCl$ (H 414). B. und Darst. Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure durch Einw. von 3 Mol Thionylchlorid (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* 47, 1122 Anm.), durch Kochen mit PCl_5 in Benzol (CHARDONNENS, *Helv.* 12, 654) oder durch Kochen des Natriumsalzes mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). Beim Kochen von [3.5-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid (A., U.). — Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 158. Über Anwendung zum Nachweis von Alkoholen und Phenolen vgl. z. B. REICHSTEIN, *Helv.* 9, 799; MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426; BROWN, KREMERS, C. 1928 III, 1358.

3.5-Dinitro-benzoylbromid $C_7H_5O_6N_2Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot COBr$. B. Durch Kochen von Natrium-3.5-dinitro-benzoat mit Phosphorpentabromid oder mit Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609, 610). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 59—60°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-isobutylamid $C_{11}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbliche Krystalle (aus Benzin). F: 162° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 803).

2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Cl$, Formel I (H 415). Liefert beim Erhitzen mit Piperidin und Natriumacetat in Wasser bei Gegenwart von Kupferpulver das Kupfersalz der 3.5-Dinitro-salicylsäure (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1914). Gibt mit N.N-Dimethyl-p-phenyldiamin in wäbr. Natriumacetat-Lösung 4.6-Dinitro-4'-dimethylamino-diphenylamin-carbonsäure-(2); reagiert analog mit N.N-Dimethyl-m-phenyldiamin und mit N.N-Diäthyl-m- und p-phenyldiamin (T., *Am. Soc.* 45, 1911).

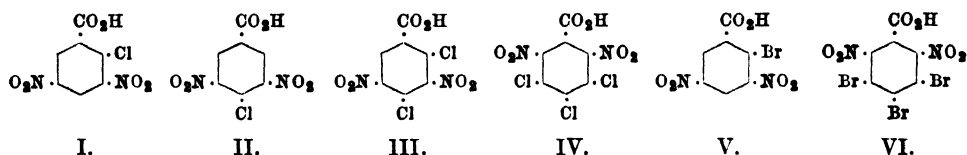
2-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot COCl$. Vgl. darüber BARNETT, B. 58, 1610.

2-Chlor-3.5-dinitro-benzamid $C_7H_4O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 180° (BARNETT, B. 58, 1611).

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Cl$, Formel II (H 416). Kp_{15} : 240° (LINDEMANN, WESSEL, B. 58, 1223). — Die Säure und ihre Salze zersetzen sich beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder Bariumhydroxyd explosionsartig unter Feuererscheinung (L., W.). 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure liefert bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit wäbr. Ammoniak und Schwefelammonium 5-Nitro-3.4-diamino-benzoesäure (L., KRAUSE, *J. pr.* [2] 115, 259).

Äthylester $C_9H_7O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 416). F: 85° (LINDEMANN, WESSEL, B. 58, 1224). — Gibt mit Hydrazinhydrat in kaltem Alkohol 3.5-Dinitro-4-hydrazino-benzoesäure-äthylester.

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot COCl$. B. Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und PCl_5 in siedendem Benzol (LINDEMANN, WESSEL, B. 58, 1224). — Nadeln (aus Benzin). F: 58°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin. — Liefert mit konz. Ammoniak in der Kälte 4-Chlor-3.5-dinitro-benzamid, in der Wärme 3.5-Dinitro-4-amino-benzamid.



4-Chlor-3.5-dinitro-benzamid $C_7H_4O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid und kaltem konzentriertem Ammoniak (LINDEMANN, WESSEL, B. 58, 1224). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Nitrobenzol, löslich in Alkohol.

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-azid $C_7H_3O_6N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CO \cdot N_3$. B. Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid und 1,2 Mol Natriumazid in Eisessig (LINDEMANN, WESSEL, B. 58, 1221, 1225). — Nadeln (aus Benzin). F: 86°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Benzol oder Nitrobenzol. — Wird durch konz. Schwefelsäure explosionsartig zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit Eisessig, Nitrobenzol oder Toluol N.N'-Bis-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-harnstoff, beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 4-Chlor-3.5-dinitro-anilin; beim Kochen mit Wasser oder verd. Essigsäure entstehen beide Produkte nebeneinander. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure bildet sich 4-Chlor-3.5-dinitro-acetanilid.

2.4-Dichlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Cl_2$, Formel III (E I 167). B. Aus 2.4-Dichlor-3.5-dinitro-toluol bei 120-stgd. Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) in Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat (SILBERRAD, *Soc.* 127, 2681).

3.4.5-Trichlor-2.6-dinitro-benzoesäure $C_7HO_6N_2Cl_3$, Formel IV. B. Aus 3.4.5-Trichlor-2-nitro-benzoesäure oder 3.4.5-Trichlor-2-nitro-benzaldehyd durch Einw. von heißer Salpeterschwefelsäure (VAN DE BUNT, R. 48, 133, 134). — F: 219—221,5°. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in 4.5.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol und Kohlendioxyd.

2-Brom-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Br$, Formel V. B. Beim Erhitzen von 2-Brom-benzoesäure mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure auf 130—140° (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, A. 446, 213). — Bläugelbe Nadeln (aus Wasser). F: 213°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

3.4.5-Tribrom-2.6-dinitro-benzoesäure $C_7HO_6N_2Br_3$, Formel VI. B. Durch Behandeln von 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei ca. 100° (VAN DE BUNT, R. 48, 127). Beim Kochen von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzoesäure mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (VAN DE B.). — F: 245—248° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in 4.5.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol und Kohlendioxyd.

2.3.5-Trinitro-benzoesäure $C_7H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ (E I 168).

E I 168, Z. 14—15 v. o. statt „Methanol“ lies „Alkohol (CONTARDI, *Priv.-Mitt.*)“; statt „3.5-Dinitro-2-methoxy-benzoesäure“ lies „Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure“.

2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_7H_5O_8N_3$, s. nebenstehende Formel (H 417; E I 168). Zur Darstellung durch Oxydation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (LÜTTGEN, D.R.P. 226225; *Frdl.* 10, 167; E I 168) vgl. noch KRAUZ, TÜREK, *Chim. et Ind.* 1926, Sonder-Nr., S. 527; C. 1926 II, 2970. — F: 228,5—229° (Zers.) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] 16, 201; C. 1926 II, 3043). Löslichkeit in Wasser bei 23,5° und 50°, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, 96%igem und absolutem Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol bei 25°: D. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 625. Wird der Lösung in Aceton durch Schütteln mit Glycerin nicht entzogen (SM., *J. phys. Chem.* 25, 729). — Gibt beim Verdampfen der Pyridin-Lösung im Vakuum 1.3.5-Trinitro-benzol (D.). Greift in wäbr. Lösung bei Gegenwart oder Abwesenheit von Luft Metalle wie Kupfer, Blei oder Eisen ziemlich leicht an unter Bildung von explosiven Salzen (KRAUZ, TÜREK, *Chim. et Ind.* 1926, Sonder-Nr., S. 532; C. 1926 II, 2970). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat in wäbr. Lösung in der Hauptsache Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr wenig Ammoniak (RICCA, G. 57, 272). — Sprengtechnische Untersuchungen an 2.4.6-Trinitro-benzoesäure: ANONYMUS, *Jber. chem.-techn. Reichsanst.* 8 [1929], 101. Erhöhung der Sensibilität von 2.4.6-Trinitro-toluol durch 2.4.6-Trinitro-benzoesäure: KRAUZ, TÜREK, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* 20 [1925], 56. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, B. 56, 1946.



Salze der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure. Die Angaben über Darstellung, Eigenschaften und Analyse der meisten Salze stammen von KRAUZ, TÜREK (*Z. Schieß-Sprengstoffw.* 20, 53—54; *Chim. et Ind.* 1926, Sonder-Nr., S. 527—532; C. 1925 II, 376; 1926 II, 2970). Sprengtechnische Untersuchungen an Salzen der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und Erhöhung der Sensibilität des 2.4.6-Trinitro-toluols durch die Salze: KR., T., *Z. Schieß-Sprengstoffw.* 20, 56; *Chim. et Ind.* 1926, Sonder-Nr., S. 533.

$NH_4C_7H_5O_8N_3$. Hellgraue Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (KRAUZ, TÜREK). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $NaC_7H_5O_8N_3 \cdot 3H_2O$. Schuppen (KR., T.). Sehr zersetzlich. — $KC_7H_5O_8N_3$. Prismen (KR., T.). Zerfällt schon bei 60° unter Bildung von 1.3.5-Trinitro-benzol und ist auch in wäbr. Lösung sehr unbeständig. — $Cu(C_7H_5O_8N_3)_2$. Weißes krystallines Pulver (KR., T.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Nimmt an der Luft $2H_2O$ auf. — $Cu(C_7H_5O_8N_3)_2 \cdot 2H_2O$ (E I 168). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (KR., T.). — $AgC_7H_5O_8N_3$ (H 417). Platten. Sehr schwer löslich in Alkohol (KR., T.).

$Mg(C_7H_5O_8N_3)_2 \cdot 2H_2O$. Krystalle (KRAUZ, TÜREK). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_5O_8N_3)_2$. Prismen (KR., T.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Sr(C_7H_5O_8N_3)_2 \cdot 2H_2O$. Prismen (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_8N_3)_2$. Rosa Prismen (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn(C_7H_5O_8N_3)_2$. Krystallpulver (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd(C_7H_5O_8N_3)_2 \cdot 4H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol) (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $HgC_7H_5O_8N_3$. Blättchen. F: 223° (KR., T.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Nicht explosiv. — $Hg(C_7H_5O_8N_3)_2$. Blättchen. F: 209° (KR., T.); spaltet bei 210° Kohlendioxyd ab unter Bildung von Dipikrylquecksilber (KHARASCH, *Am. Soc.* 43, 2242). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (KR., T.). Gibt mit Natronlauge dieselben Farbreaktionen wie die Säure (vgl. H 417) (KH.). Nicht explosiv (KR., T.).

Über ein basisches Aluminiumsalz und ein basisches Zinnsalz vgl. KRAUZ, TÜREK.

$Pb(C_7H_5O_8N_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (KRAUZ, TÜREK). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb(C_7H_5O_8N_3)_2 + 4PbO$. B. Aus dem neutralen Bleisalz und 4 Mol Bleioxyd in heißer wäbriger Lösung (A.-G. Lignose, D.R.P. 407416; C. 1925 I, 2484; *Frdl.* 14, 390). Rotes Pulver. Verpufft bei Berührung mit einem glühenden Draht, explodiert bei Schlag und Stoß. Unlöslich in heißem Wasser. — Über Wismutsalze vgl. KR., T.

$Mn(C_7H_5O_8N_3)_2$. Orangefarbene Krystalle (KRAUZ, TÜREK). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Fe(OH)(C_7H_5O_8N_3)_2$. Braungelbes Krystallpulver (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Co(C_7H_5O_8N_3)_2$. Rosa (KR., T.). — $Co(C_7H_5O_8N_3)_2 + 6H_2O$. Rosa Blättchen (KR., T.). — $Ni(C_7H_5O_8N_3)_2$. Farbloses Krystallpulver (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schwach explosiv. — $Ni(C_7H_5O_8N_3)_2 + 2H_2O$. Grün (KR., T.).

Methylquecksilber-[2.4.6-trinitro-benzoat] $C_7H_5O_8N_3 \cdot Hg \cdot CH_3$. B. Aus Silber-[2.4.6-trinitro-benzoat] und Methylquecksilberchlorid in Benzol (KHARASCH, GRAFFLIN, *Am. Soc.* 47, 1951). Flaumartig. Ist stark elektrisch. Zersetzt sich bei 165°. Löslich in heißem Benzol, sehr leicht löslich in Aceton mit gelber Farbe, schwer in kaltem Toluol, Alkohol und Äther. Schmeckt bitter. Zerfällt beim Erhitzen auf 160—162° im Vakuum unter Bildung von Dipikrylquecksilber und Quecksilberdimethyl (?).

Äthylquecksilber-[2.4.6-trinitro-benzoat] $C_7H_5O_6N_3 \cdot Hg \cdot C_2H_5$. B. Aus 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und Äthylquecksilberchlorid in alkoh. Natronlauge (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* 46, 2768). Plättchen (aus Alkohol). F: 164°. Geht beim Erhitzen auf 165° in Äthyl-pikryl-quecksilber über.

Oxalsäure-bis-[2.4.6-trinitro-benzoesäure-anhydrid] $C_{16}H_4O_{18}N_6 = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2$. B. Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-benzoesäure mit überschüssigem Oxalylchlorid (ADAMS, ULLICH, *Am. Soc.* 42, 606). — Gelbliche Krystalle. F: 228—230° (Zers.). — Beim Schmelzen entsteht 1.3.5-Trinitro-benzol. Zersetzt sich bei der Behandlung mit Sodaaflösung oder Pyridin.

g) Azido-Derivate.

2-Azido-benzoesäure $C_7H_5O_3N_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 418; E I 168). B. Aus 3-Amino-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] oder dessen Acetylderivat beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (HELLER, *J. pr.* [2] 111, 42, 53).

Schwefel- und Selen-Analoga der Benzoessäure.

Monothiobenzoessäure, Thiobenzoessäure $C_6H_5OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CS \cdot OH$, Thiolbenzoessäure bzw. Thionbenzoessäure (H 419; E I 169). B. Durch Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge auf den Äthylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 238; C. 1926 II, 1273). Neben Dibenzoyldisulfid beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Magnesiumbromid-hydrosulfid $MgBr \cdot SH$ in wasserfreiem Äther (MINGOIA, *G.* 55, 717). — Löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelblichgrüner Farbe (S.). — Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Benzoessäure und Schwefelwasserstoff (S.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Thiobenzoessäure und $\frac{1}{3}$ Mol Benzaldehyd bei 50° bildet sich Benzyliden-bis-thiobenzoat (S. 289), das auch aus Kaliumthiobenzoat und $\frac{1}{9}$ Mol Benzalchlorid in Alkohol erhalten wird (BERGMANN, *B.* 53, 982). Beim Sättigen einer äther. Lösung von je 1 Mol Thiobenzoessäure und Benzonitril mit Chlorwasserstoff erhält man Thiobenзамид, geringere Mengen Dibenzoyldisulfid und Benzoylchlorid sowie Spuren von Benziminoisothiobenзамид (S. 291) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 296; C. 1928 I, 1765). Das Kaliumsalz gibt mit Dischwefeldichlorid in Alkohol + Petroläther Dibenzoyldisulfid (CHAKRAVARTI, *Soc.* 123, 968). — AgC_6H_5OS . Weißer Niederschlag (SAKURADA).

Thiobenzoessäure-O-methylester, Thionbenzoessäure-methylester $C_6H_5OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$ (E I 169). B. Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Benzinomethyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 70; C. 1927 I, 1300). Beim Behandeln von Thiobenzoessylchlorid mit Methanol (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 832). — Citronengelbes Öl (St., St.). Riecht unangenehm (SA.). Kp₁₃: 114—114,5° (St., St.); Kp₂₆: 112—115° (SA.). D₄²⁰: 1,0710; Viskosität bei 28°: 1,6866 g/cm sec; η_D^{25} : 1,5606 (SA.). — Die Oxydation und Rauchentwicklung an der Luft wird durch Spuren Essigsäure begünstigt (DELÉPINE, *Bl.* [4] 31, 766).

Thiobenzoessäure-S-methylester, Thiolbenzoessäure-methylester $C_6H_5OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ (H 420; E I 169). B. Aus Benzoylchlorid und Methylmercaptan in verd. Natronlauge unter Eiskühlung (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 832 Anm. 2). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 210—212°.

Thiobenzoessäure-O-äthylester, Thionbenzoessäure-äthylester $C_6H_5OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 420). Gelbliche Flüssigkeit (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 237; C. 1926 II, 1273); tiefgelb (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 826). Kp: ca. 240° (unter teilweiser Zersetzung); Kp₂₅: 124—127° (SA.); Kp₁₁: 112—120° (unkorr.) (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2717). D₄²⁰: 1,0452; Viskosität bei 27°: 1,8169 g/cm sec (SA.). — Liefert mit Ammoniak in Alkohol hauptsächlich Benziminoäthyläther, in Äther Thiobenзамид; reagiert analog mit Anilin in Alkohol und Äther (SA., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 237; 10, 75; C. 1926 II, 1273; 1927 I, 1301). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther Thiobenzoessäure-phenylhydrazid, in Alkohol nicht näher beschriebenes [α -Äthoxy-benzyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$ (SA., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 75). Bei der Einw. auf Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Säure erhält man schwefelhaltige Produkte und einen Niederschlag, der bei mehrtägiger Einw. von kalter verdünnter Salzsäure in Benzophenon übergeht (G., R., B.).

Thiobenzoessäure-S-äthylester, Thiolbenzoessäure-äthylester $C_6H_5OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ (H 420; E I 169). B. Durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit Äthylmagnesiumbromid in eiskaltem Äther, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad und Zersetzen mit Eiswasser (HEPWORD, CLAPHAM, *Soc.* 119, 1195). — Farblos (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 827 Anm. 1). Kp: 241—243° (korr.) (H., CL.). — Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid Äthylmercaptan und Diäthylphenylcarbinol (H., CL.). Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid erhält man Triphenylcarbinol und Äthylmercaptan (H., CL.; GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2717).

Thiobenzoesäure-O-propylester, Thionbenzoesäure-propylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Benziminopropyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 70; C. 1927 I, 1300). — $K_{P_{20}}$: 127—132°. D_4^{20} : 1,0133. Viscosität bei 28°: 2,4550 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5289.

Thiobenzoesäure-O-isopropylester, Thionbenzoesäure-isopropylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 70; C. 1927 I, 1301). — $K_{P_{27}}$: 117—122°. D_4^{27} : 1,0060. Viscosität bei 27°: 2,1376 g/cmsec. n_D^{27} : 1,5241.

Thiobenzoesäure-O-butylester, Thionbenzoesäure-butylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 71; C. 1927 I, 1301). — $K_{P_{23}}$: 137—142°. D_4^{23} : 0,9732. Viscosität bei 28°: 2,6357 g/cmsec. n_D^{28} : 1,5293.

Thiobenzoesäure-O-isobutylester, Thionbenzoesäure-isobutylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 71; C. 1927 I, 1301). — $K_{P_{27}}$: 133—137°. D_4^{27} : 0,9694. Viscosität bei 28°: 2,5415 g/cmsec. n_D^{28} : 1,5049.

Thiobenzoesäure-O-isoamylester, Thionbenzoesäure-isoamylester $C_{13}H_{16}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot C_5H_{11}$. B. Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 71; C. 1927 I, 1301). — $K_{P_{64}}$: 170—175°. D_4^{27} : 0,9748. Viscosität bei 23°: 3,1700 g/cmsec. n_D^{25} : 1,4974.

Thiobenzoesäure-O-phenylester, Thionbenzoesäure-phenylester $C_{13}H_{10}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 71; C. 1927 I, 1301). — $K_{P_{40}}$: 155—160°.

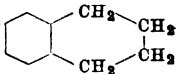
Thiobenzoesäure-S-phenylester, Thiolbenzoesäure-phenylester $C_{13}H_{10}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ (H 421). B. Durch Behandlung von Isothiobenzanilid-S-phenyläther $C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_5$ mit 50%iger Schwefelsäure (CHAPMAN, *Soc.* 1926, 2298). — F: 56—57°.

Thiobenzoesäure-S-[4-nitro-phenylester], Thiolbenzoesäure-[4-nitro-phenylester] $C_{13}H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Bei der Umsetzung von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit Benzoylchlorid (WALDRON, REID, *Am. Soc.* 45, 2403). — Gelbe Plättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 123,7°. Leicht löslich in Eisessig.

Thiobenzoesäure-S-[2,4-dinitro-phenylester], Thiolbenzoesäure-[2,4-dinitro-phenylester] $C_{13}H_8O_5N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 421). Beim Behandeln mit Chlor in warmem Tetrachlorkohlenstoff entstehen 2,4-Dinitro-phenylschwefelchlorid und Benzoylchlorid (FRIES, A. 454, 258).

Thiobenzoesäure-S-p-tolyester, Thiolbenzoesäure-p-tolyester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 421). B. Bei der Umsetzung von Benzoesäure-äthylester oder -phenylester mit p-Tolylmercaptomagnesiumjodid in Äther (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* 47, 859). Durch Behandlung von Isothiobenz-p-toluidid-S-p-tolyläther $C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ mit 50%iger Schwefelsäure (CHAPMAN, *Soc.* 1926, 2298). — F: 76° (CH.).

Thiobenzoesäure-O-benzylester, Thionbenzoesäure-benzylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Analog dem O-Propylester (s. o.) (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 71; C. 1927 I, 1301). — Viscose gelbe Flüssigkeit. $K_{P_{38-40}}$: 165—170°.

6-Benzoylmercapto-tetralin, Thionbenzoesäure-S-tetralyl-(6)-ester, Thiolbenzoesäure-tetralyl-(6)-ester $C_{17}H_{16}OS$, s. neben-  stehende Formel. Krystalle (aus Alkohol). F: 98° (v. BRAUN, B. 56, 2341).

Thiobenzoesäure-O-β-naphthylester, Thionbenzoesäure-β-naphthylester $C_{17}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_7$. B. Analog dem O-Propylester (s. o.) (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 71; C. 1927 I, 1301). — Tiefgelbe feste Masse.

Thiobenzoesäure-S-triphenylmethylester, Thiolbenzoesäure-tritylester $C_{26}H_{20}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$ (H 422; E I 170). B. Aus Thiobenzoesäure und Triphenylchloromethan in Toluol (BILMANN, DUE, *B.* [4] 35, 389). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Dithiobenzoesäure-äthylester und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2718). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 187,5—188° (BIL., D.).

1-Benzoyloxy-2-benzoylmercapto-äthan, Monothioäthylenglykol-dibenzoat $C_{16}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Monothioäthylenglykol und Benzoylchlorid in Natronlauge (FROMM, JÖRG, B. 58, 306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 39°.

1-Benzoyloxy-3-benzoylmercapto-propan, Monothiotrimethylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{16}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 519). — Fast farbloses Öl.

α'-Chlor-α-benzoylmercapto-dipropylsulfid $C_{13}H_{17}OClS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$. B. Aus α'-Chlor-α-mercapto-dipropylsulfid nach SCHOTTEN-BAUMANN (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 620). — Fast farbloses Öl. Unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge.

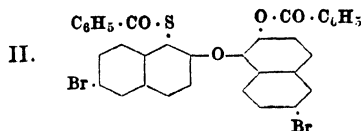
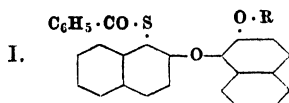
Dithiobrenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{14}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2C_6H_4$. Blättchen (aus Benzol + Ligroin), F: 94–95° (HUTLEY, SMILES, *Soc.* 1926, 1826); Krystalle (aus Aceton), F: 77° (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* 2, 330; *C.* 1926 I, 2700).

4-Brom-dithiobrenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_2BrS_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2C_6H_3Br$. F: 85° (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* 2, 331; *C.* 1926 I, 2700).

2-Benzoylmercapto-benzylalkohol $C_{14}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus 2-Mercapto-benzylalkohol und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (REISSERT, CRÄMER, *B.* 61, 2562). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 125–126°. Unlöslich in Alkalien.

2-Oxy-1'-benzoylmercapto-[1.2'-dinaphthyläther], S-Monobenzoat des Iso- β -naphtholsulfids $C_{27}H_{18}O_3S$, Formel I (R = H). Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* 1930, 956. — B. Aus Iso- β -naphtholsulfid (E II 6, 946) und der berechneten Menge Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (LESSER, GAD, *B.* 56, 970). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 181° (korr.) (L., G.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Löslich in wäßrig-alkoholischer Kalilauge; durch Mineralsäuren fällbar.

2-Benzoyloxy-1'-benzoylmercapto-[1.2'-dinaphthyläther], O.S-Dibenzoat des Iso- β -naphtholsulfids $C_{34}H_{22}O_4S$, Formel I (R = $CO \cdot C_6H_5$). Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* 1930, 956. — B. Aus Iso- β -naphtholsulfid (E II 6, 946) oder dessen O-Monobenzoat (S. 118) oder S-Monobenzoat (s. o.) und Benzoylchlorid in Äther + Natronlauge (LESSER, GAD, *B.* 56, 970). — Tafelchen (aus Eisessig): F: 179–180° (korr.) (L., G.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und heißem Eisessig. Unlöslich in wäßriger und alkoholischer Kalilauge.

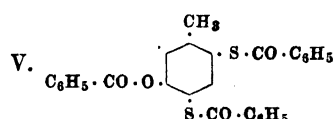
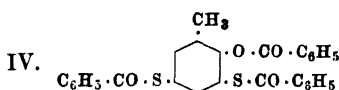
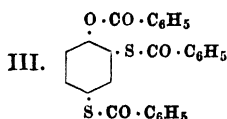


6.6'-Dibrom-2-benzoyloxy-1'-benzoylmercapto-[1.2'-dinaphthyläther] $C_{34}H_{20}O_4Br_2S$, Formel II. Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* 1930, 956. — B. Aus 6.6'-Dibrom-2-oxy-1'-mercapto-[1.2'-dinaphthyläther] (E II 6, 947) und Benzoylchlorid in Äther + Natronlauge (LESSER, GAD, *B.* 56, 972). — Nadeln (aus Eisessig). F: 184–185° (L., G.).

1.5-Bis-benzoylmercapto-naphthalin $C_{24}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von 1.5-Dimercapto-naphthalin mit Benzoylchlorid auf 150–160° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* 50, 322). — Blättchen (aus Chloroform). F: 232°. Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in heißem Alkohol.

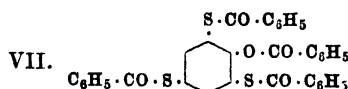
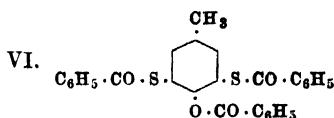
1-Benzoyloxy-2.4-bis-benzoylmercapto-benzol, Tribenzoat des 2.4-Dimercapto-phenols $C_{27}H_{18}O_4S_2$, Formel III. B. Aus 2.4-Dimercapto-phenol und Benzoylchlorid in Kalilauge (POLLAK, RIESS, *M.* 53/54, 94). — Krystalle (aus Benzin). F: 96°.

2-Benzoyloxy-3.5-bis-benzoylmercapto-toluol, Tribenzoat des 4.6-Dimercapto-o-kresols $C_{28}H_{20}O_4S_2$, Formel IV. B. Aus 4.6-Dimercapto-o-kresol und Benzoylchlorid in Kalilauge (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 253). — Krystalle (aus Benzin). F: 96°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.



5-Benzoyloxy-2.4-bis-benzoylmercapto-toluol, Tribenzoat des 4.6-Dimercapto-m-kresols $C_{27}H_{20}O_4S_2$, Formel V. B. Analog der vorangehenden Verbindung (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 255). — Stäbchen (aus Benzin). F: 120°.

4-Benzoyloxy-3.5-bis-benzoylmercapto-toluol, Tribenzoat des 2.6-Dimercapto-p-kresols $C_{28}H_{20}O_4S_2$, Formel VI. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (POLLAK, RIESS, *M.* 50, 258). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.



2-Benzoyloxy-1.3.5-tris-benzoylmercapto-benzol, Tetrabenzoat des 2.4.6-Trimercapto-phenols $C_{34}H_{22}O_5S_3$, Formel VII. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (POLLAK, RIESS, *M.* 53/54, 97). — Krystalle (aus Ligroin). F: 132°.

Benzaldehyd-dibenzoylmercaptal, Benzyliden-bis-thiobenzoat $C_{21}H_{16}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Benzaldehyd und 3 Mol Thiobenzoessäure bei 50° (BERGMANN, *B.* 53, 982). In mäßiger Ausbeute aus Benzalchlorid und 2 Mol Kaliumthiobenzoat in Alkohol (*B.*, *B.* 53, 983). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Kaliumsulfid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (*B.*, *B.* 53, 981). — Nadeln und Prismen (aus Eisessig). *F*: 141° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Benzaldehyd. Wird durch alkoh. Kalilauge rasch, durch Ammoniak nur langsam zersetzt. Bleibt beim Kochen mit 1%iger alkoholischer Salzsäure unverändert. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht Benzaldehyd-benzoylhydrazon. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig Benzaldehyd-phenylhydrazon und β -Benzoyl-phenylhydrazin. Liefert beim Kochen mit Piperidin und Alkohol Thiobenzoessäure-piperidid und viel Thiobenzoessäure.

Anisaldehyd-dibenzoylmercaptal, Anisyliden-bis-thiobenzoat $C_{22}H_{18}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Anisaldehyd und 2,5 Mol Thiobenzoessäure bei 70° (BERGMANN, *B.* 53, 984). — Prismen (aus Äther + Petroläther). *F*: 79—81°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester und in warmem Eisessig, Alkohol und Äther, fast unlöslich in siedendem Wasser.

ω -Benzoylmercapto-acetophenon, Thiobenzoessäure-S-phenacylester, Phenacylthiobenzoat $C_{15}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kaliumthiobenzoat und Phenacylbromid in wäßr. Alkohol (GROTH, *Ark. Kemi* 9, 50; *C.* 1924 I, 1036). Aus Phenacylmercaptan und Benzoylchlorid in alkal. Lösung unter verschiedenen Bedingungen (G.). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 84° bis 85°. Leicht löslich in Aceton und Benzol und in warmem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther. — Phenylhydrazon $C_{21}H_{16}ON_2S$. *F*: 108°.

Benzoessäure-thiobenzoessäure-anhydrid, Dibenzoylsulfid $C_{14}H_{10}O_2S = (C_6H_5 \cdot CO)_2S$ (H 423). *B.* Neben anderen Produkten aus Benzoylchlorid und Kaliumsulfid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (BERGMANN, *B.* 53, 981).

β -Benzoylmercapto-crotonsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β -Mercapto-crotonsäure-äthylesters (E II 3, 427) und Benzoylchlorid in Äther (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] 124, 13). — Gelbliches Öl. *Kp*₁₂: 195—198°. Löslich in Benzol, Äther, Toluol, Chloroform, Methanol und Alkohol. — Reagiert mit Phenylhydrazin unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Bildung von β -Benzoyl-phenylhydrazin.

Dibenzoyldisulfid $C_{14}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 424). *B.* Aus Benzoylchlorid beim Erwärmen mit Magnesiumbromid-hydrosulfid $MgBr \cdot SH$ in Äther, neben Thiobenzoessäure (MINGOIA, *G.* 55, 717), bei der Umsetzung mit Kaliumsulfid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur, neben anderen Produkten (BERGMANN, *B.* 53, 981) und bei der Einw. von Hydrodisulfid oder Hydrotrisulfid in Gegenwart von Zinkchlorid in Schwefelkohlenstoff (BLOCH, *Be.*, *B.* 53, 970). Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid auf Kaliumthiobenzoat in Alkohol + Petroläther (CHAKRAVARTI, *Soc.* 123, 968). Aus Dibenzoyltetrasulfid (s. u.) beim Erhitzen mit Alkohol oder beim Kochen mit wenig Kaliumthiobenzoat in feuchtem Chloroform (*Bl.*, *Be.*, *B.* 53, 973). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). *F*: ca. 136°; schmilzt nach Umkrystallisieren unter Zusatz von etwas Alkohol bei 130—131° (*Bl.*, *Be.*). — Gibt mit Hydroxylamin in siedendem Methanol Dibenzhydroxamsäure und geringere Mengen Benzhydroxamsäure (FROMM, *A.* 447, 291).

Dibenzoyltrisulfid $C_{14}H_{10}O_2S_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2S_3$. *B.* Aus Kaliumthiobenzoat und Schwefeldichlorid in Chloroform unter Eiskühlung (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 971, 978). Aus Dibenzoyltetrasulfid beim Aufbewahren mit Dimethylanilin oder mit wenig Kaliumthiobenzoat in trockenem Chloroform (*Bl.*, *Be.*, *B.* 53, 973). — Existiert in zwei Modifikationen, die sich durch Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln ineinander überführen lassen. Höher schmelzende Form. Prismen (aus Chloroform + Benzin unter Zusatz von etwas Schwefeldichlorid). *F*: 167° bis 168° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther. — Niedrigschmelzende Form. Platten (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 110° erhitztes Bad; sintert bei langsamem Erhitzen bei ca. 90° und schmilzt bei 122—123° (korr.); die Schmelze färbt sich bald rot.

Dibenzoyltetrasulfid $C_{14}H_{10}O_2S_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2S_4$. *B.* Aus Kaliumthiobenzoat und Dischwefeldichlorid in trockenem Chloroform (BLOCH, BERGMANN, *B.* 53, 972). — Prismen oder Blätter (aus Chloroform + Petroläther). *F*: 83—84°; in Gegenwart von wenig Dischwefeldichlorid umkrystallisierte Präparate schmelzen 2—3° höher. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Aceton, schwer in Essigester, warmem Äther und Ligroin. — Geht bei

schwach alkalischer Reaktion, z. B. in Gegenwart von Dimethylanilin oder wenig Kaliumthiobenzoat in Chloroform, erst in Dibenzoyltrisulfid, dann in Dibenzoyldisulfid über; Dibenzoyldisulfid bildet sich besonders rasch beim Kochen mit Kaliumthiobenzoat in feuchtem Chloroform und wird auch beim Erhitzen von Dibenzoyltetrasulfid mit Alkohol erhalten. Liefert mit Anilin Benzanilid, mit Phenylhydrazin Benzoesäure-phenylhydrazid.

Thiobenzoylchlorid $C_7H_5ClS = C_6H_5 \cdot CS \cdot Cl$. *B.* Durch Umsetzung von Dithiobenzoessäure mit überschüssigem Thionylchlorid in Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre, zuletzt auf dem Wasserbad, und Destillation des Reaktionsprodukts im Hochvakuum (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 829). Beim Erhitzen von Bis-thiobenzoyl-trisulfid (S. 293) mit Thionylchlorid (Str., S., *Helv.* 3, 830). — Tief rotviolette, unangenehm riechende Flüssigkeit. $K_{p_{0,2}}$: 60—65° (Str., S.). — Ist in zugeschmolzenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäßen einige Monate haltbar; wird bei jahrelangem Aufbewahren rotbraun und dickflüssig (Str., S., *Helv.* 3, 830). Liefert beim Durchleiten von Sauerstoff bei 100—120° Benzoylchlorid, Schwefel und Schwefeldioxyd (Str., S., *Helv.* 3, 832). Reagiert mit Chlor und Brom rasch unter Entfärbung (Str., S., *Helv.* 3, 833). Gibt mit Methanol Thiobenzoessäure-O-methylester (Str., S., *Helv.* 3, 832). Liefert mit Diphenyldiazomethan in Petroläther unter Eiskühlung Chlor-triphenyl-äthylensulfid $(C_6H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ S \end{smallmatrix} CCl \cdot C_6H_5$;

reagiert analog mit Diphenyldiazomethan (Str., S., *Helv.* 3, 850). Gibt mit Diazoessigsäure-methylester in Petroläther unter Kühlung 5-Phenyl-thiodiazol-(1.3.4)-carbonsäure-(2)-methylester (Str., S., *Helv.* 3, 852). Bei der Einw. von Anilin erhält man Thiobenzanilid (Str., S., *Helv.* 3, 832). Bei der Umsetzung mit N,N'-Diphenyl-benzamidin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff entsteht α,α' -Bis-phenylimino-dibenzylsulfid (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* 3, 132).

Verbindung mit Dischwefeldichlorid $C_{14}H_{10}Cl_4S_4 = 2C_6H_5ClS + S_2Cl_2$, vielleicht $[C_6H_5 \cdot CCl(S \cdot Cl) \cdot S]_2$. *B.* Aus Thiobenzoylchlorid und Dischwefeldichlorid bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 826, 831). Durch Umsetzung von Dithiobenzoessäure mit überschüssigem Thionylchlorid in Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre, zuletzt auf dem Wasserbad, und Destillieren des Reaktionsprodukts unter 15—20 mm Druck (Str., S.). — Krystalle (aus Äther). F: 101—102°. — Zerfällt bei der Destillation im Hochvakuum in Thiobenzoylchlorid und Dischwefeldichlorid.

Thiobenzamid $C_7H_7NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$ (H 424; E I 171). *B.* Entsteht aus Thiobenzoessäure-O-äthylester und Ammoniak in alkoh. Lösung (H 424) nur in geringer Menge, in äther. Lösung in guter Ausbeute (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 238; C. 1926 II, 1273). Beim Erhitzen von mit Ammoniak gesättigtem Benzaldehyd mit Schwefel im Rohr auf 170° bis 180° (KINDLER, A. 431, 224; D.R.P. 405675; C. 1925 I, 1529; *Frdl.* 14, 372). Beim Erhitzen von Ammoniumbenzoat mit Aluminiumsulfid auf 250° (K., D.R.P. 370973; C. 1923 IV, 538; *Frdl.* 14, 370). Beim Erhitzen von Benzamid (KL., FINNDORF, B. 54, 1079) oder Benzonitril (KL., D.R.P. 370973) mit Aluminiumsulfid auf 250° in Gegenwart von Natriumsulfat-hydrat unter Druck. Aus Benzonitril und Schwefelwasserstoff in alkoh. Dimethylamin-Lösung erst bei —10°, zuletzt bei 80—90° im Rohr (KL., A. 431, 201). Beim Sättigen der äther. Lösungen von je 1 Mol Benzonitril und Thioessigsäure oder Thiobenzoessäure mit Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 296; C. 1928 I, 1765). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 116—117° (KL., D.R.P. 370973).

Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in wäßr. Alkohol bei 60° oder in feuchtem Äther Benzylamin (KINDLER, DEHN, B. 54, 1081; K., A. 431, 213; D.R.P. 360456; C. 1923 II, 403; *Frdl.* 14, 344) und geringe Mengen Di- und Tribenzylamin (K., A. 431, 213). Liefert beim Erwärmen mit Eisenpulver in 50%iger Essigsäure auf 50—60° Benzaldehyd (K., A. 431, 215). Gibt mit Dischwefeldichlorid oder Sulfurylchlorid in kaltem Äther N-Thiobenzoyl-benzamidin (S. 291) und geringere Mengen 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496); bei Ausführung der Reaktion mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol oder in alkoh. Kalilauge, bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Äther und beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol als Hauptprodukt (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 150; 7, 242, 246; C. 1925 II, 2206; 1928 I, 1763; vgl. CHAKRAVARTI, *Soc.* 123, 968). Liefert mit Chlorpikrin in Alkohol eine Verbindung $C_{22}H_{20}N_4S_2$ (F: 88°) (RAY, DAS, *Soc.* 121, 328). Beim Erhitzen mit 4-Chloracetyl-brenzcatechin in Alkohol entsteht 2-Phenyl-4-[3.4-dioxy-phenyl]-thiazol (JOHNSON, GATEWOOD, *Am. Soc.* 51, 1819). Beim Sättigen einer Lösung von je 1 Mol Thiobenzamid und p-Tolunitril in Äther mit Chlorwasserstoff erhält man Thio-p-toluylsäure-amid, geringere Mengen Benzonitril und wenig N-[Thio-p-toluyl]-benzamidin (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 287; C. 1928 I, 1764). Mit m-Tolunitril entstehen unter denselben Bedingungen geringe Mengen N-Thiobenzoyl-m-tolamidin oder N-[Thio-m-toluyl]-benzamidin (S. 327) neben Spuren Thio-m-toluylsäure-amid (I.). Einw. von Benzolsulfochlorid s. oben. Thiobenzamid liefert mit N-Phenyl-acetimidchlorid in Äther Thioacetanilid, mit N-Phenyl-benzimidchlorid Benzonitril und Thiobenzanilid (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 2, 302; C. 1925 II, 1153).

Syst. Nr. 939]

Bestimmung durch Titration mit 0,1 n-Silbernitrat-Lösung: KINDLER, A. 450, 10.
 $2C_6H_5NS + HgCl_2$. F: 194—197° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 304; C. 1928 I, 1765).

Thiobenzoessäure-methylamid, N-Methyl-thiobenzamid $C_6H_5NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (H 425). B. Beim Erwärmen von N-Methyl-benzamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 80° (KINDLER, A. 481, 209; D.R.P. 385376; C. 1924 I, 2633; *Frll.* 14, 371) oder von Benzaldehyd-methylimid mit Schwefel im Rohr auf 80—90° (K., A. 481, 225; *Ar.* 1927, 409). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Alkohol oder bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in wäbrig-alkoholischer Salzsäure bei 30—40° Methylbenzylamin (K., A. 481, 221; *Ar.* 1927, 410).

Thiobenzoessäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-thiobenzamid $C_6H_5NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, A. 481, 224, 226). Beim Erwärmen von N,N-Dimethyl-benzamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 70—80° (K., A. 481, 209). Beim Erhitzen von Dimethylbenzylamin mit Schwefel auf 180° (K., A. 481, 223). — F: 67° (korr.); Kp_{18} : 180—182° (K., A. 481, 210, 224). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in wäßr. Alkohol oder bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in 50—60%iger Schwefelsäure bei 30—40° Dimethylbenzylamin (K., A. 481, 220, 222; *Ar.* 1927, 410); bei der elektrolytischen Reduktion in 80%iger Schwefelsäure bei 15—20° entstehen außerdem ca. 40% Benzaldehyd und Dimethylamin (K., A. 481, 221).

Thiobenzoessäure-äthylamid, N-Äthyl-thiobenzamid $C_6H_5NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Äthylamin auf Thiobenzoessäure-O-butylester in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 307; C. 1928 I, 683). — Gelbe viscoose Flüssigkeit.

Thiobenzoessäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-thiobenzamid $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Diäthylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, A. 481, 224). — Kp_{18} : 194°.

Thiobenzoessäure-isobutylamid, N-Isobutyl-thiobenzamid $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Thiobenzoessäure-O-methylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 307; C. 1928 I, 683). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther).

Thiobenzoessäure-isoamylamid, N-Isoamyl-thiobenzamid $C_{13}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. B. Aus Thiobenzoessäure-O-isoamylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 307; C. 1928 I, 683). — Gelbe Krystalle.

N-Thiobenzoyl-benzamidin, Benziminoisothiobenzamid $C_{14}H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ (E I 171). B. Aus Thiobenzamid durch Einw. von Dichloreschwefelchlorid oder Sulfurylchlorid in Äther unter starker Kühlung (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 150; 7, 242; C. 1925 II, 2206; 1928 I, 1763). In geringer Menge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Benzonitril in Äther und beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Lösungen von je 1 Mol Benzonitril und Thioessigsäure, Thiobenzoessäure oder Thiobenzoessäure- α - oder - β -naphthylamid in Äther (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 295, 298; *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 196; C. 1927 II, 1268; 1928 I, 1765). — F: 75° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 151; C. 1925 II, 2206). — Liefert bei der Oxydation mit 0,1 n-Jodlösung 3,5-Diphenyl-1,2,4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 151). — $C_{14}H_{12}N_2S + HgCl_2$. Gelbes amorphes Pulver. Schmilzt bei 149° zu einer roten Flüssigkeit, zersetzt sich bei höherer Temperatur (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 310; C. 1928 I, 1765).

Thiobenzaminoessigsäure, Thiohippursäure, Thionhippursäure $C_6H_5O_2NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Bei der Verseifung des Äthylesters mit kalter alkoholischer Kalilauge (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* 48, 2904). — Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 148—150°. — In kalter Alkalilauge beständig. Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalilaugen entschweifelt. — Giftwirkung: SUPNIEWSKI, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 28, 321; C. 1927 I, 486.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Hippursäureäthylester mit Phosphorpentasulfid in Benzol (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* 48, 2903). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 38—40°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Giftwirkung: SUPNIEWSKI, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 28, 322; C. 1927 I, 486.

β -Thiobenzamino-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von β -Benzamino-propionsäure-äthylester mit Phosphorpentasulfid in Benzol auf 100° (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 114; C. 1928 II, 1887). — Braungelbe Flüssigkeit. Kp_1 : 175—182°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Wird durch warme Alkalilaugen verseift.

Isothiobenzamid-S-Äthyläther, Thiobenziminoäthyläther $C_6H_5NS = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ (H 426). Gibt bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in Äther Dithiobenzoessäure-äthylester (S. 293) (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 81; C. 1927 I, 1301).

α,α' -Diimino-dibenzylsulfid, Benziminosulfid $C_{14}H_{12}N_2S = [C_6H_5 \cdot C(:NH)]_2S$. Eine von CHAKRAVARTI (*Soc.* 128, 964) so formulierte Verbindung wurde von ISHIKAWA (*Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 147; *C.* 1925 II, 2206) als 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496) erkannt.

4-Chlor-thiobenzoessäure-amid, 4-Chlor-thiobenzamid $C_7H_6NClS = C_6H_4Cl \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf 4-Chlor-benzonitril in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck (KINDLER, *A.* 450, 13). — Gelb. F: 124°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

3-Brom-thiobenzoessäure-amid, 3-Brom-thiobenzamid $C_7H_6NBrS = C_6H_4Br \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KINDLER, *A.* 450, 13; vgl. K., *Ar.* 1929, 547). — Gelb. F: 120°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

4-Brom-thiobenzoessäure-amid, 4-Brom-thiobenzamid $C_7H_6NBrS = C_6H_4Br \cdot CS \cdot NH_2$ (H 427). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KINDLER, *A.* 450, 13; vgl. K., *Ar.* 1929, 547). — F: 141,5°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

4-Jod-thiobenzoessäure-amid, 4-Jod-thiobenzamid $C_7H_6NIS = C_6H_4I \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KINDLER, *A.* 450, 13; vgl. K., *Ar.* 1929, 547). — Gelb. F: 153°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-Nitro-thiobenzoessäure-amid, 3-Nitro-thiobenzamid $C_7H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen einer äther. Lösung von je 1 Mol 3-Nitro-benzonitril und Thioessigsäure mit Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 297; *C.* 1928 I, 1765). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 130—131°. — $2C_7H_6O_2N_2S + HgCl_2$. Amorphes Pulver. Schwärzt sich bei 206°, zersetzt sich bei höherer Temperatur (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 306; *C.* 1928 I, 1765).

4-Nitro-thiobenzoessäure-S-m-tolyester $C_{14}H_{11}O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Tolylmercaptan und 4-Nitro-benzoylchlorid in Chinolin (BARBER, SMILES, *Soc.* 1928, 1147). — Bläßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

4-Nitro-thiobenzoessäure-amid, 4-Nitro-thiobenzamid $C_7H_6O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Analog 3-Nitro-thiobenzamid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 296; *C.* 1928 I, 1765). — Gelbe Prismen. F: 157°. — $2C_7H_6O_2N_2S + HgCl_2$. Gelbes amorphes Pulver. F: 183° (Zers.) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 306; *C.* 1928 I, 1765).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-äthylester $C_9H_8O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-benzoylchlorid mit Äthylmercaptan in Gegenwart von Pyridin (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662). — F: 61—62°.

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-propylester $C_{10}H_{10}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 51—52° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-isopropylester $C_{10}H_{10}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. F: 83—84° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-butylester $C_{11}H_{12}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. F: 48—49° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-isobutylester $C_{11}H_{12}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 63—64° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-n-amylester $C_{12}H_{14}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. F: 39—40° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-isoamylester $C_{12}H_{14}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_{11}$. F: 42—43° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-heptylester $C_{14}H_{18}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. F: 52—53° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-phenylester $C_{13}H_8O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$. F: 148° bis 149° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoessäure-S-benzylester $C_{14}H_{10}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. F: 119—120° (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3662).

Dithiobenzoessäure, Phenylcarbithiosäure $C_7H_6S_2 = C_6H_5 \cdot CS \cdot SH$ (H 427; E I 171). *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge und Zersetzen des Kaliumsalzes mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 82; *C.* 1927 I, 1301). — Zur Darstellung durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (H 427; E I 171) vgl. STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 8, 828. — Verdünnte Lösungen in Alkohol sind rot und werden bei Zusatz von viel Wasser gelb, beim Ansäuern mit starken Säuren

wieder rot; die Lösungen in Alkalien sind orangegelb, bei großer Verdünnung gelb (HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* 59, 799). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser, Ligroin und Alkohol: H., B. — Gibt bei der Umsetzung mit überschüssigem Thionylchlorid in absol. Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre, zuletzt auf dem Wasserbad, und Destillation des Reaktionsprodukts im Hochvakuum Thiobenzoylchlorid; destilliert man das Reaktionsprodukt unter 15–20 mm Druck, so entsteht eine additionelle Verbindung aus Thiobenzoylchlorid und Dischwefeldichlorid (S. 290) (St., Sr., *Helv.* 3, 829). Bei langsamer Einw. von Thionylchlorid auf Dithiobenzoesäure in Äther entstand bei manchen Versuchen Bis-thiobenzoyl-trisulfid (s. u.) (St., Sr., *Helv.* 3, 830). Das Bleisalz liefert bei längerem Aufbewahren mit Kohlensäure-äthylester-chlorid-anil in Benzol oder Chloroform N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_6H_5 \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$; reagiert analog mit Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* 6, 616).

Ammoniumsalz. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* 59, 800. — Kaliumsalz. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: H., B., *B.* 59, 800, 811. — Zinksalz $Zn(C_6H_5S_2)_2$. Gelb. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin mit gelber Farbe. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäbr. Ammoniak, Alkohol und Äther: H., B. — Bleisalz $Pb(C_6H_5S_2)_2$. Rot. Löslich in Pyridin mit roter Farbe (H., B., *B.* 59, 813). Die äther. Lösung wird durch konz. Salzsäure zersetzt (H., B., *B.* 59, 809). — Nickelsalz. Violett. Löst sich in nichtwäßrigen Lösungsmitteln mit violetter Farbe (H., B., *B.* 59, 812). Die verdünnten alkoholischen Lösungen werden auf Zusatz von viel Wasser, die konzentrierten alkoholischen Lösungen auf Zusatz von Pyridin oder Ammoniak orangegelb. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäbr. Alkohol: H., B.

Dithiobenzoesäure-äthylester, Äthylidithiobenzoat $C_9H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ (H 428; E I 171). *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Thiobenziminoäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 81; *C.* 1927 I, 1301). In geringer Menge durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Schwefelkohlenstoff in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Diäthylsulfat (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2718). Aus Thiobenzoylchlorid und Äthylmercaptan bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 832). Neben anderen Produkten beim Kochen von Benzol mit Äthylbromid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (JÖRG, *B.* 60, 1470). — Kp_{15} : 155–160° (unkorr.) (G., R., B.); Kp_{10} : 165–170° (J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* 59, 799. — Liefert beim Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgenden Behandeln mit Benzoylchlorid geringe Mengen Thiobenzoesäure-S-triphenylmethylester (S. 287) und Bis-thiobenzoyl-disulfid (s. u.) (G., R., B.).

Bis-thiobenzoyl-disulfid $C_{14}H_{10}S_4 = C_6H_5 \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot C_6H_5$ (H 428). *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Dithiobenzoesäure-äthylester (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2718). — *F*: 115–116° (unkorr.) (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk).

Bis-thiobenzoyl-trisulfid $C_{11}H_{10}S_6 = (C_6H_5 \cdot CS)_2S_3$. *B.* Entsteht mitunter bei langsamer Einw. von Thionylchlorid auf Dithiobenzoesäure in Äther (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 830). — Violette Krystalle. — Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid Thiobenzoylchlorid.

α, α' -Dichlor- α, α' -bis-chlormercapto-dibenzyl-disulfid $C_{14}H_{10}Cl_4S_4 = [C_6H_5 \cdot CCl(SCl) \cdot S]_2$. Vgl. die Verbindung von Thiobenzoylchlorid mit Dischwefeldichlorid, S. 290.

α -Jod-benzyliden-bis-butylsulfid $C_{15}H_{23}IS_2 = C_6H_5 \cdot CI(S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. — Verbindung mit Quecksilber(I)-jodid $C_{15}H_{23}IS_2 + 4HgI$. *B.* Aus Benzaldehyd-dibutylmercaptal und Quecksilber(II)-jodid in Aceton unter Kühlung (WHITNER, REID, *Am. Soc.* 43, 641). Gelbe Tafeln. *F*: 86°.

Monoselenobenzoesäure, Selenobenzoesäure $C_7H_6OSe = C_6H_5 \cdot CO \cdot SeH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CSe \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Magnesiumbromid-hydroselenid $Mg(SeH)Br$ in trockenem Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (MINGOIA, *G.* 56, 838). — Rosa Krystalle (aus Methanol). *F*: 133°. Löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Toluol und in heißem Alkohol und Ligroin, fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat- und Alkalidicarbonat-Lösungen. — An der Luft beständig. Bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Schwermetallsalzen scheidet sich Selen ab.

Selenobenzoesäure-Se- α -naphthylester $C_{17}H_{12}OSe = C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Seleno- α -naphthol mit Benzoylchlorid (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* 62, 2860). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 133°.

Selenobenzoesäure-Se- β -naphthylester $C_{17}H_{12}OSe = C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Bleisalz des Seleno- β -naphthols und Benzoylchlorid in siedendem Pyridin (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* 62, 2863). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F*: 118°. [FRÖLICH]

2. Carbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. **Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56°, β -Isophenyl-essigsäure** $C_8H_8O_2$, vielleicht $\begin{array}{c} HC \cdot CH_2 \cdot CH \\ | \quad | \quad | \\ H \cdot CH : CH \end{array} C \cdot CO_2H$ (H 429). Geschwindigkeit der Veresterung mit absol. Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BRIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 8, 104, 122; C. 1926 I, 81.

2. **Phenylelessigsäure** $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 431; E I 171). B. Beim Leiten von Benzylcyanid und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 247; Bl. [4] 27, 755). Bei der Hydrierung von mandelsaurem Natrium in Gegenwart von Nickeloxyd unter 84 Atm. Anfangsdruck bei 280° (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* 58, 128; B. 59, 310). Aus inakt. Acetylmandelsäure bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin oder Cumol (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 281). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Leiten von Dibenzylketoxim über fein verteiltes Kupfer im Wasserstoffstrom bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1 [1926], 38; C. 1926 I, 3538). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Dibenzylketoxim-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (NEBER, UBER, A. 467, 56, 69). Zur Bildung aus Benzylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd in Äther (H 431) vgl. a. IWANOW, *Bl.* [4] 37, 293. — Phenylelessigsäure findet sich im Harn von Katzen nach subcutaner Injektion von α -Methyl- γ -phenyl-buttersäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 159) und im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von ε -Phenyl-n-capronsäure oder von ι -Phenyl-caprinsäure (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 190, 194).

Technische Darstellung durch Hydrolyse von Benzylcyanid (vgl. H 431; E I 172): J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 240.

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm: PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] 3, 1253, 1254, 1259; C. 1927 II, 668. Wahrscheinlich monoklin (P.). Kp_{760} : 266,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 22). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 931,1 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 634; C. 1928 II, 622; DAHM, *J. opt. Soc. Am.* 15, 270, 273; C. 1928, 1682; in Wasser, Alkohol und Hexan: LEY, HÜNECKE, B. 59, 521.

Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 100° 11,2 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Wasser (kritische Lösungstemperatur: 108,0°; Tripelpunkt 45,5°): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 985, 988, 992. Löslichkeit in Benzol zwischen 2,2° und 76,7°: SL, EW. Ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 678; SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 144), unlöslich in Petroläther (SHL, SHER.). Verteilung (bei 25°) zwischen Wasser und Äther: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 623; zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol andererseits: SM., *J. phys. Chem.* 25, 222; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1961, 1965, 1973. Ausflockende Wirkung des Anions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Einfluß auf die Quellung von Hautpulver in Wasser und wäßr. Alkohol: LOEBENSTEIN, *Koll.-Z.* 85 [1924], 349, 351.

Kryoskopisches Verhalten in trockenem und in mit Wasser gesättigtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, *J. phys. Chem.* 30, 698. Thermische Analyse der binären Systeme mit Dibenzylidenaceton (Eutektikum bei ca. 56° und ca. 60 Gew.-% Phenylelessigsäure), Dianisylidenaceton (Eutektikum bei ca. 62° und ca. 58 Gew.-% Phenylelessigsäure) und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Eutektikum bei 60° und 67,5 Gew.-% Phenylelessigsäure): PFEIFFER, A. 440, 248, 249, 261, 264, 282, 288. Azeotrope Gemische, die Phenylelessigsäure enthalten, s. in untenstehender Tabelle. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt:

Phenylelessigsäure enthaltende binäre Azeotrope¹⁾.

Komponente	Kp_{760} °	Phenyl- essigsäure in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} °	Phenyl- essigsäure in Gew.-%
1-Chlor-naphthalin . .	255,9	30	Isosafrol	251,5	11
1-Brom-naphthalin . .	264,0	53,5	Diphenyläther	255,35	27,8
1-Methyl-naphthalin . .	243,2	ca. 12	Isoeugenol-methyläther	265,4	60
Diphenyl	252,15	23,3	Isoamylbenzoat	259,85	26
Acenaphthen	262,2	71	Methylcinnamat	261,8	3
Diphenylmethan	258,7	35	Diisoamylloxalat	262,35	50
Dibenzyl	264,3	90			

¹⁾ LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 22, 24.

SIDGWICK, *Soc.* 117, 404; vgl. a. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3144; *C.* 1928 I, 167. Einfluß auf den Dampfdruck von Alkohol-Wasser-Gemischen bei 20°: WRIGHT, *Soc.* 123, 2496. Dichte einer Lösung in Anilin bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 31, 553. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Bewegung auf Wasseroberflächen: ZAHN, *R.* 45, 790. Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 68; *Ж.* 60, 107; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Aufnahme durch Viscoseseide aus wäßr. Lösung: BRASS, FREI, *Koll.-Z.* 45, 251; *C.* 1928 II, 1037. Wärmetönung beim Lösen in Benzol: SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 996.

Elektrische Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 143; in Anilin bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 31, 559. Relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* 61, 2062. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zwischen Luft und Lösungen von Phenylessigsäure in sehr verd. Salzsäure: FRUMKIN, DONDE, KULWASKAJA, *Ph. Ch.* 123, 333. — Katalytische Wirkung auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* 108, 198.

Chemisches Verhalten.

Phenylessigsäure liefert bei ca. 6-monatiger Bestrahlung mit Sonnenlicht in wasserfreiem Benzol im Rohr wenig Kohlendioxyd; in Gegenwart von Uranylacetat wird etwas mehr Kohlendioxyd entwickelt; bei Bestrahlung der Benzol-Lösung mit einer starken Glühlampe erhält man reichlich Kohlendioxyd und etwas Dibenzyl (?) (DE FAZI, *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* 1926, 1289, 1290; *C.* 1928 I, 2174). Geschwindigkeit der Oxydation von Phenylessigsäure mit Permanganat in Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 658; *C.* 1931 II, 428. Zur Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 100° (E I 172) vgl. a. SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 145. Bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden in schwefelsaurer Lösung entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 940). Phenylessigsäure läßt sich bei Gegenwart von Platinioxyd in Eisessig bei 25—30° und 2—3 Atm. Druck leicht zu Cyclohexylessigsäure hydrieren (ADAMS, MARSHALL, *Am. Soc.* 50, 1972). Bei der Hydrierung von Natrium-phenylacetat in Gegenwart von Nickeloxyd bei 270° und 80 Atm. Anfangsdruck entsteht ebenfalls Cyclohexylessigsäure als Hauptprodukt, neben wenig Methylcyclohexan und Methan; in Wasser gelöstes Natrium-phenylacetat liefert unter gleichen Bedingungen hauptsächlich Methylcyclohexan und wenig Cyclohexylessigsäure (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* 58, 1343; *B.* 59, 2030).

Das Silbersalz nimmt in der Kälte 2 Atome Jod auf unter Bildung eines Produktes, das sich beim Erwärmen auf 55—65° sowie beim Behandeln mit Wasser zersetzt; das aus dem Silbersalz und Jod in äther. Lösung erhaltene Additionsprodukt zersetzt sich bei 80° unter Bildung von Kohlendioxyd und Phenylessigsäure-benzylester und geringeren Mengen Phenylessigsäure (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 65). Phenylessigsäure wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (D: 1,84) nicht sulfoniert (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1498; vgl. dagegen HAUSMANN, D.R.P. 289028; *Frdd.* 12, 252; E I 172); von 180° an erfolgt Verkohlung und Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd (vgl. H 432); rauchende Schwefelsäure (20% SO₃) bewirkt bereits in der Kälte Sulfonierung und Zersetzung (SE., AB.). Beim Destillieren von Schwefeltrioxyd über geschmolzene Phenylessigsäure und nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad erhält man Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4) (BRUST, *R.* 47, 160). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Phenylessigsäure unter Kühlung entstehen geringe Mengen Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4)-chlorid (?) und andere Produkte (STEWART, *Soc.* 121, 2557, 2561). Die Einw. von Sulfurylchlorid auf wasserfreies Natrium-phenylacetat ergibt Phenylessigsäureanhydrid und geringe Mengen Phenacetylchlorid (DURRANS, *Soc.* 121, 49). Phenylessigsäure gibt beim Behandeln mit Siliciumtetrachlorid in Benzol bei 60° Phenacetylchlorid (MONTONNA, *Am. Soc.* 49, 2115). Liefert mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol je nach den Bedingungen Phenylessigsäureanhydrid oder Phenacetylchlorid als Hauptprodukt (ADAMS, ULLICH, *Am. Soc.* 42, 604, 607).

Beim Behandeln von Kalium-phenylacetat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bildet sich ein gelbes Salz (STAUDINGER, P. MEYER, *Helv.* 5, 677). Bei der thermischen Zersetzung des Magnesiumsalzes oder des Magnesiumbromidsalzes bei 370—380° bildet sich Dibenzylketon (IWANOW, *Bl.* [4] 43, 445).

Geschwindigkeit der Veresterung von Phenylessigsäure mit Methanol und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff bei 25°: GOLDSCHMIDT, DAHL, *Ph. Ch.* 114, 17, 18, 19, 20; mit absolutem und wasserhaltigem Methanol in Gegenwart von Trichloressigsäure und 2.4.6-Trinitro-m-kresol: GO., MARUM, THOMAS, *Ph. Ch.* 129, 230; mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: MITCHELL, PARTINGTON, *Soc.* 1929, 1566; in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Trichloressigsäure, α,α,β -Trichlor-buttersäure, Pikrinsäure und 5-Sulfo-salicylsäure bei 25°: GO., *Ph. Ch.* 94, 246; in Gegenwart von 2.4.6-Trinitro-m-kresol: GO., MAR., THO., *Ph. Ch.* 132, 263. Einfluß von Wasser, Äther und 2.6-Dimethylpyron-(4) auf die Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: MI., PA., *Soc.* 1929, 1563, 1567. Geschwindigkeit der Veresterung mit wasserfreiem und wasserhaltigem Propylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit oder ohne Zusatz von

Anilinhydrochlorid oder Piperidinhydrochlorid und mit wasserfreiem Propylalkohol in Gegenwart von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bei 25°: GOLDSCHMIDT, THOMAS, *Ph. Ch.* 126, 27, 32, 35; mit wasserfreiem Butylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff und mit wasserhaltigem Butylalkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: GO., MATHIESEN, *Ph. Ch.* 121, 157; mit absolutem und wasserhaltigem Isobutylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff oder Pikrinsäure bei 25°: GO., *Ph. Ch.* 124, 30; mit absolutem und wasserhaltigem Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° und ohne Katalysator bei ca. 183°: KAILAN, GOITEIN, *M.* 48, 429, 439.

Bei längerer Bestrahlung eines Gemisches von Phenyllessigsäure und Benzophenon in Benzol mit Sonnenlicht (vgl. E I 173) erhält man außer β -Oxy- α,β,β -triphenyl-propionsäure noch geringe Mengen Phenyllessigsäure-benzylester (?), Benzpinakon, Kohlendioxyd und andere Produkte; β -Oxy- α,β,β -triphenyl-propionsäure entsteht auch (unter Kohlendioxydentwicklung) bei Belichtung des Gemisches mit Benzophenon in Benzol mit einer starken Glühlampe, während bei Ultraviolettbestrahlung fast gar keine Reaktion erfolgt (DE FAZI, *R. A. L.* [6] 2, 268; *G.* 56, 189; *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* 1926, 1291, 1292; *C.* 1926 I, 870; 1928 I, 2174). Phenyllessigsäure liefert beim Erhitzen mit Vanillin in Gegenwart von Piperidin auf 140—150° 4-Oxy-3-methoxy-stilben; beim Kochen von Natrium-phenylacetat mit Vanillin und Acetanhydrid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge bildet sich 4'-Oxy-3'-methoxy-stilben- α -carbonsäure (Syst. Nr. 1120) (DEY, ROW, *J. indian chem. Soc.* 1, 284; *C.* 1925 II, 1763). Das Natriumsalz gibt bei längerem Erhitzen mit Resacetophenon und Acetanhydrid 7-Acetoxy-4-methyl-3-phenyl-cumarin, mit 2,4-Dioxy-benzophenon und Acetanhydrid 7-Acetoxy-3,4-diphenyl-cumarin und reagiert analog mit anderen aromatischen o-Oxyketonen (BARGELLINI, *R. A. L.* [6] 2, 179, 262). Beim Leiten eines Gemisches von Phenyllessigsäure und Essigsäure über Yttriumoxyd bei 335° erhält man Methylbenzylketon (FOURNEAU, KANAO, *B.* [4] 85, 620). Einw. von Oxalylchlorid s. S. 295. Phenyllessigsäure reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther unter Bildung einer bei 196° schmelzenden Verbindung, die beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung Benzoesäure und wenig Benzophenon, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Desoxybenzoin liefert (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 452).

Biochemisches Verhalten; Verwendung.

Über Umwandlung in Phenäcetyl-l(+)-glutamin im menschlichen Organismus (E I 173) vgl. noch SUZUKI, HASUI, *Ber. Physiol.* 11, 768; *C.* 1922 I, 768; POWER, SHERWIN, *C.* 1928 II, 1358. Zur Überführung in Bis-phenäcetyl-ornithin im Hühnerorganismus (E I 173) vgl. SHERWIN, CROWDLE, *Ber. Physiol.* 16, 78; *C.* 1923 III, 171; vgl. indessen SCHEMPF, *H.* 117, 42. Zur Umwandlung in Phenäceturonsäure im Organismus des Hundes (H 433) vgl. noch RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 195; Umwandlung in Phenäceturonsäure erfolgt ferner im Organismus der Katze (nach Verfütterung) (SCHEMPF, *H.* 117, 42) und des Frosches (nach subcutaner Injektion) (KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* 6, 23; *C.* 1926 II, 787); im Organismus des Hundes wird ein Teil der Phenyllessigsäure auch an Glucuronsäure gebunden (QUICK, *J. biol. Chem.* 77, 583, 589). Phenäceturonsäure bildet sich ferner aus Phenyllessigsäure und Glycin in der überlebenden Hunde- oder Schweineiere (SNAPPER, GRÜNBAUM, *C.* 1924 II, 1602). — Phenyllessigsäure hemmt die Reduktion von Metylenblau durch Bernsteinsäure und Milchsäure in Gegenwart von mit Toluol behandeltem *Bact. coli* (QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* 22, 692). Weitere Angaben über das physiologische Verhalten der Phenyllessigsäure s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Phenyllessigsäure und einige ihrer Ester finden ausgedehnte Verwendung in der Riechstoffindustrie (F. WINTER, Riechstoffe und Parfümerungstechnik [Wien 1933], S. 90).

Salze der Phenyllessigsäure.

Ammoniumsalz $NH_4C_8H_7O_2$. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (WEITZ, *Z. El. Ch.* 31, 546). — Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_8H_7O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 83° (OSPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natriumsalz. Schmilzt gegen 150° (DURRANS, *Soc.* 121, 49). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: LEY, HÜNECKE, *B.* 59, 521. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* 119, 454; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 110; in verd. Alkohol: GO., *Ph. Ch.* 99, 136. — Kaliumsalz. Diffusionspotential in wäsr. Lösung bei 18° und 25°: PRIDEAUX, *Trans. Faraday Soc.* 24, 13; *C.* 1928 I, 1150. — Kupfer(II)-salz. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: LEY, HÜNECKE, *B.* 59, 522. — Silbersalz. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,0145, in Alkohol: 0,0018 Mol/l (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* 39, 127; *C.* 1927 II, 1231; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 1886). — Thallium(I)-salz $TlC_8H_7O_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 157—158°; die Schmelze neigt zur Unterkühlung (WALTER, *B.* 59, 970). — Uranylsalz $UO_2(C_8H_7O_2)_2$. Gelbe Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen auf 300° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 259). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $UO_2(C_8H_7O_2)_2 + NaC_8H_7O_2$. Nadeln (BARLOT, BRENET, *C. r.* 174, 116).

Funktionelle Derivate der Phenylessigsäure.

Phenylessigsäure-methylester, Methyl-phenylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 434; E I 173). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser, Alkohol und Hexan: LEY, HÜNECKE, B. 59, 519; vgl. a. SCHEIBE, B. 59, 2624. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Alkohol und wäßrig-alkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, R. 43, 171, 173, 175. — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure-äthylester, Phenylessigester, Äthyl-phenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 434; E I 173). Zur Darstellung durch Kochen von Benzylcyanid mit alkoh. Schwefelsäure (E I 173) vgl. LEONARD, Am. Soc. 47, 1777. — Kp_{760} : 228,75° (LECAT, Ann. Soc. scient. Bruxelles 45 I [1926], 289; R. 46, 247); Kp_{760} : 229°; Kp_{10} : 100,5° (OLSSON, Ph. Ch. 125, 247). D_{20}^{25} : 1,0423 (O.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1254,5 kcal/Mol (ROTH, MÜLLER, B. 62, 1191). n_D^{20} : 1,4992 (O.). Kerr-Effekt: SCHAUUM, WALTER, Z. wiss. Phot. 27, 111; C. 1929 II, 2020. Binäre Azeotrope, die Phenylessigester enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, J. Soc. chem. Ind. 45, 349 T; C. 1927 I, 10.

Phenylessigester enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenyl- essigester	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenyl- essigester
Wasser ³⁾	99,73	8,7	Glykol ⁴⁾	190,0	46
n-Decylalkohol ¹⁾	228,55	94	Glycerin ²⁾	228,6	93
Geraniol ¹⁾	228,1	70	d-Carvon ¹⁾	228,6	ca. 93
Bornylacetat ¹⁾	226,7	44	Acetamid ⁴⁾	209,6	64,5
4-Chlor-phenol ²⁾	233,0	73	Propionsäureamid ⁴⁾	214,5	ca. 60
Thymol ¹⁾	235,75	37,5	Diisoamylcarbonat ⁵⁾	227,9	—

¹⁾ LECAT, Ann. Soc. scient. Bruxelles 45 I [1926], 289, 292. — ²⁾ L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 47 I [1927], 23, 155. — ³⁾ L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 47 I, 69; vgl. a. FAILLEBIN, Bl. [4] 29, 273. — ⁴⁾ L., Ann. Soc. scient. Bruxelles 48 I [1928], 15, 17. — ⁵⁾ L., R. 46, 244.

Phenylessigsäure-äthylester gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (vgl. H 434) neben β -Phenyl-äthylalkohol Spuren von β -Cyclohexyl-äthylalkohol (DARZENS, C. r. 189, 852). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,50) bei 0° (vgl. H 434) entsteht 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester (S. 312) neben 2-Nitro-phenylessigsäure-äthylester und wenig 3-Nitro-phenylessigsäure-äthylester, die durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren nachgewiesen wurden (BAKER, INGOLD, Soc. 1927, 834, 835; vgl. a. FLÜRSCHHEIM, HOLMES, Soc. 1928, 1611, 1614). Bei der Einw. von 1,1 Äquivalenten Kalium auf 1 Mol Phenylessigester in Äther auf dem Wasserbad erhält man ein Gemisch aus phenylessigsäurem Kalium, „Kalium-phenylessigester“ ¹⁾ und geringeren Mengen der Kaliumverbindung des α,γ -Diphenyl-acetessigesters; bei Anwendung von mehr als 1 Mol Phenylessigester bildet sich die letztgenannte Verbindung als Hauptprodukt; analog verläuft die Einw. von Natrium auf Phenylessigester (SCHEIBLER, MAHBOUB, B. 60, 566, 567, 568). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Alkohol und wäßrig-alkoholische sowie wäßrig-methylalkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, R. 43, 172; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 20°: OLSSON, Ph. Ch. 125, 247, 249; bei 30°: KINDLER, A. 452, 107; Ar. 1929, 544; durch Barytwasser verschiedener Konzentration bei 80°: BOLIN, Z. anorg. Ch. 177, 239. Das Stabilitätsmaximum liegt bei 80° bei pH 4,9 (BOLIN). In Äther suspendierter Kalium-phenylessigester gibt mit Kohlenoxyd Phenylformylessigsäure-äthylester und andere Produkte (SCHEIBLER, SCHMIDT, B. 58, 1190, 1193).

Bei der Einw. von Äthylbromid auf Kalium-phenylessigester in Äther entsteht vorwiegend α -Phenyl-buttersäure-äthylester (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, B. 58, 1199, 1201). Bei der Umsetzung der Kaliumverbindung mit Phenylacetylen bei 125–130° oder in Benzol oder Toluol erhält man als Hauptprodukt 2,5-Diphenyl-3,6-dibenzyl-benzochinon-(1,4); bei Durchführung dieser Reaktion in Toluol tritt bisweilen 1,3-Diphenyl-4-benzyl-cyclopenten-(3)-dion-(2,5)(?) als Nebenprodukt auf (SCH., MAHBOUB, B. 60, 560). Phenylessigester kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natrium zu ω -Phenyl-acetylaceton (MORGAN, PORTER, Soc. 125, 1271); reagiert analog mit Methyläthylketon (MO., DREW, PORTER, B. 58, 340). Gibt

¹⁾ Zur Frage der Existenz und Konstitution von Ester-enolaten vgl. z. B. SCHLENK, HILLEMANN, RODLOFF, A. 487 [1931], 135; SNELL, McELVAIN, Am. Soc. 53 [1931], 750, 757; MÜLLER, GAWLICK, KREUTZMANN, A. 515 [1935], 110; ROBERTS, McELVAIN, Am. Soc. 59 [1937], 2007; HAUSER, Am. Soc. 60 [1938], 1957; HAU., LEVINE, KIBLER, Am. Soc. 68 [1946], 26; HAUSER, HUDSON jr., Organic Reactions Bd. I [New York 1942], 266ff.

mit Äthylacetat in Gegenwart von Natrium in siedendem Äther α -Phenyl-acetessigester (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **123**, 1762; vgl. SCHEIBLER, EMDEN, NEUBNER, *B.* **63** [1930], 1557; SONN, LITTEN, *B.* **66** [1933], 1512). α -Phenyl-acetessigester entsteht auch bei der Umsetzung von Kalium-phenylessigester mit Acetylchlorid in Äther (SCH., MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* **58**, 1201; vgl. SCH., E., KRABBE, *B.* **63** [1930], 1563). Kalium-phenylessigester setzt sich mit Chlorameisensäureäthylester in Äther unter Bildung von Phenylmalonsäure-diäthylester und anderen Produkten um (SCH., M., B., *B.* **58**, 1203; vgl. ADICKES, MEISTER, *B.* **68** [1935], 2192, 2195, 2204). Phenylessigester geht beim Behandeln mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung in α,γ -Diphenyl-acetessigester über (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **51**, 1236).

Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 91. — Gibt mit Pikrinsäure in alkal. Lösung eine (nicht spezifische) rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 133).

Orthophenylessigsäure-triäthylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von Phenacetiminoäthyläther-hydrochlorid mit absol. Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluß (STAUDINGER, RATHSAM, *Helv.* **5**, 651). — Öl. $K_{p_{0.5}}$: 80° bzw. 85 – 86° (unter teilweiser Zersetzung). — Zerfällt bei der Destillation unter 12–15 mm Druck in Phenylketen-diäthylacetal (E II 7, 272) und Alkohol; bei der Destillation unter Atmosphärendruck entsteht außerdem Phenylessigsäure-äthylester. Beim Behandeln mit Wasser erhält man Phenylessigsäure-äthylester. Liefert bei der Einw. von 3 Mol Diphenylketen Diphenylessigsäure-äthylester und 4.4-Diäthoxy-1.1.3.3.5-pentaphenyl-cyclohexandion-(2.6) (?) (E II 7, 414).

Phenylessigsäure-isobutylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 435). Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure-1-mentylester $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 435; E I 174). *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Phenylessigsäure-methylester oder -äthylester mit 1-Menthol und wenig Natrium auf 80 – 90° unter 10–30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 884). — $[\alpha]_D^{25}$: $-65,3^\circ$ (Alkohol; $c = 7$).

Phenylacetat des 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylcarbinols (Campholcarbinols) $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdots CH_2 \end{matrix}$. Öl von schwachem Geruch. $K_{p_{12}}$: 191° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 85); siedet im Hochvakuum bei 108° (R., PERRET, *Helv.* **9**, 105). D_4^{20} : 1,0042 (R., P.). $[\alpha]_{D_{589.1}}^{20}$: $+29,06^\circ$; $[\alpha]_D^{25}$: $+36,62^\circ$; $[\alpha]_{D_{589.1}}^{20}$: $+43,22^\circ$; $[\alpha]_{D_{589.1}}^{20}$: $+56,07^\circ$ (unverdünnt) (R., P.).

Phenylessigsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 435). *B.* Aus Phenol und Phenylessigsäure-anhydrid bei kurzem Kochen (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 435) oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf 72° (AU., TH., *B.* **57**, 1005, 1006). — F: 42° (AU., TH., *B.* **57**, 436). — Spaltet beim Erhitzen ohne Zusatz auf 300° oder in Gegenwart von Bleicherde auf ca. 250° Phenol ab; beim Erhitzen in Gegenwart von Bleicherde auf 200° unter Rückfluß erhält man neben Phenol auch [2-Oxy-phenyl]-benzyl-keton und [4-Oxy-phenyl]-benzyl-keton (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1128, 1136).

Phenylessigsäure-m-tolyester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4-Phenacetyl-m-kresol (E II 8, 206) mit Camphersulfonsäure auf 170° (ROSEN-MUND, SCHNURR, *A.* **460**, 93). Aus m-Kresol und Phenacetylchlorid (?) (R., SCH.). — F: 49° ; K_{p_0} : 187° (R., SCH.). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure-p-tolyester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäure-anhydrid und p-Kresol bei kurzem Kochen (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 435). — Prismen (aus Alkohol). F: 75 – 76° (AU., TH.). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 91; vgl. a. GERHARDT, C. 1927 I, 2485; CLEMENTE, C. 1927 II, 1405.

Phenylessigsäure-benzylester, Benzyl-phenylacetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 435). *B.* Aus phenylessigsäurem Natrium und Benzylchlorid in Wasser bei 110 – 115° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2065). Beim Behandeln von Silber-phenylacetat mit Jod in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erwärmen des Rückstandes auf 80° (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 65). — Kp: 318 – 320° ; $K_{p_{12}}$: 175 – 176° (W., F.); $K_{p_{20.5}}$: 204 – 210° (G., B.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1927, 781. — Beim Eintragen von Natriumamid in Phenylessigsäure-benzylester bei 0° bildet sich eine Natriumverbindung, die sich mit Methyljodid zu α -Phenyl-propionsäure-benzylester umsetzt und mit Allylbromid, langsam auch mit Benzylchlorid, in analoger Weise reagiert; beim Behandeln von Phenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid in Äther oder Benzol bei Zimmertemperatur und Versetzen des Reaktions-

gemisches mit Benzylchlorid erhält man Phenylacetamid und Phenylessigsäure-benzylamid (RAMART, HALLER, *C. r.* 178, 1585, 1586). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure- β -phenäthylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 435; E I 174). *Darst.* Durch 3-stdg. Erwärmen von 170 g β -Phenäthylalkohol mit 250 g Phenylessigsäure und 10 cm³ konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, Abtrennen der wäbr. Schicht und weiteres 4-stdg. Erhitzen mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure (HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* 47, 2242). — Kp_{4-5} : 177—178° (H., B.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 315—320° in Phenylessigsäure und Styrol (H., B.). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 91; vgl. a. CLEMENTE, *C.* 1927 II, 1405.

Phenylessigsäure-thymylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_p : 188° (ROSENKUND, SCHNURR, A. 460, 80). — Liefert bei 24-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 30° 4-Phenacetyl-thymol (E II 8, 211).

Phenylessigsäure-cuminyylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cuminalkohol mit Phenylessigsäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BERT, *Bl.* [4] 37, 1581). — $Kp_{18,5}$: 222°. D_4^{20} : 1,044. n_D^{20} : 1,544.

Cyclohexandiol-(1.3)-bis-phenylacetat $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_{10}$. Erstarrt nicht bis —15° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 189, 189). Kp_1 : 215—217°. D_4^{21} : 1,1235. n_D^{24} : 1,5390.

Resorcin-bis-phenylacetat $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Resorcin mit Phenylessigsäureanhydrid in verd. Natronlauge auf 72° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1005, 1006). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 62—63°.

1.1.2.5-Tetramethyl-2-phenacetoxyacetyl-cyclopentan, Phenylacetat des „Camphoyl-carbinols“ $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$. Gelbliches, fast geruchloses Öl. Kp_{12} : 224° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 90); siedet im Hochvakuum bei 122—124° (R., PERRET, *Helv.* 9, 99). D_4^{20} : 1,0668 (R., P.). $[\alpha]_{D, 20}^{20}$: +39,84°; $[\alpha]_{D, 20}^{20}$: +49,90°; $[\alpha]_{D, 20}^{20}$: +58,63°; $[\alpha]_{D, 20}^{20}$: +74,63° (unverdünnt) (R., P.).

3-Phenacetoxy-methyl-d-campher, Phenylacetat des d-Campheryl-(3)-carbinols $C_{19}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$. *B.* Aus 3-Oxymethyl-d-campher und Phenylessigsäurechlorid in Pyridin (RUPE, SCHARBER, *Helv.* 8, 857, 861). — Bewegliche Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 120°. D_4^{20} : 1,0902. $[\alpha]_{D, 20}^{20}$: +40,94° (unverdünnt), +26,6° (Benzol; $p = 10$). Rotationsdispersion: R., SCH. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Phenylessigsäure-[4-brom-phenacylester] $C_{16}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-*o*-Dibrom-acetophenon und Phenylessigsäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 89,0°. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

Alizarin-2-phenylacetat $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit Phenylessigsäure auf 150—170° (GREEN, *Soc.* 1927, 2932). — Grüngelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 165°.

Phenylessigsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$ (H 435; E I 174). *B.* Bei der Einw. von 1,5 Mol Sulfurylchlorid auf wasserfreies phenylessigsaures Natrium, neben Phenacetylchlorid (DURRANS, *Soc.* 121, 49). Beim Kochen von Phenylessigsäure mit 5 Tln. Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 424, 431; vgl. a. BAKER, EASTWOOD, *Soc.* 1929, 2906) oder mit $\frac{1}{2}$ Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 607). — *F.*: 75° (D.). Kp_{18} : 195—198° (AU., TH.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und Chloroform (AU., TH.). — Wird beim Aufbewahren mit 5%iger Natronlauge oder Natriumcarbonat-Lösung in der Kälte nur langsam hydrolysiert (AU., TH.). Beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4) (BRUST, *R.* 47, 160).

Rechtsdrehender α -Phenacetoxy-propionsäure-äthylester, Phenacetyl-[d(—)-milchsäure]-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenacetylchlorid auf d(+)-Milchsäureäthylester (E II 8, 187) (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* 127, 413). — Kp_{13} : 161—162°. D_4^{21} : 1,1006. n_D^{20} : 1,4904. $[\alpha]_{D, 20}^{20}$: +38,54° (unverdünnt).

Links-drehender α -Phenacetoxy-propionsäure-äthylester, Phenacetyl-[l(+)-milchsäure]-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonyl-[d(—)-milchsäure]-äthylester mit phenylessigsaurem Kalium in absol. Alkohol (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* 127, 413). — Kp_{14} : 160—162°. D_4^{21} : 1,1001. n_D^{20} : 1,4920. $[\alpha]_{D, 20}^{20}$: —37,61° (unverdünnt).

Trimethyl- $[\beta$ -phenacetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Phenacetyl-cholin $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{20}O_3N \cdot Cl$. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 6 [1914/15], 486; E. PFANKUCH in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

1-Dimethylamino-2-phenacetoxy-2-methyl-butan, Phenylacetat des inakt. 1-Dimethyl-amino-2-methyl-butanols-(2) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{23}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Benzol). Löslich in Wasser und Alkohol (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 192; C. 1921 III, 796).

Phenylelessigsäure-chlorid, Phenylacetylchlorid, Phenacetylchlorid $C_8H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 436; E I 175). B. Beim Kochen von Phenylelessigsäure mit etwa 2,5 Mol Oxalylchlorid oder von phenylelessigsaurem Natrium mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 604, 606). Beim Behandeln von Phenylelessigsäure mit Siliciumtetrachlorid in Benzol bei 60° (MONTONNA, *Am. Soc.* 49, 2115). — Darst. Durch Erwärmen von Phenylelessigsäure mit 1 Tl. Thionylchlorid oder mit ca. 1,15 Tln. Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad; Ausbeute bei Anwendung von Thionylchlorid 86%, bei Anwendung von Phosphortrichlorid nahezu theoretisch (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 43, 1239; vgl. v. AUWERS, *B.* 53, 2277). — $K_{P_{23}}$: 110—111° (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* 47, 1119 Anm. 31); $K_{P_{22}}$: 106°; $K_{P_{17}}$: 102,3° (F., N.); $K_{P_{14}}$: 96° (v. AU.); $K_{P_{12}}$: 100° (A., U.).

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und etwas Thiochinanthren in Toluol bei ca. 125° Phenylacetaldehyd (ROSENMUND, ZETTSCHKE, *B.* 54, 437). Phenylacetaldehyd bildet sich auch bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid bei 200° und 400 mm Druck, während unter Atmosphärendruck α, β -Dibenzyl-äthylalkohol als Hauptprodukt neben wenig Phenylacetaldehyd und β -Phenäthylalkohol entsteht (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* 185, 1176). Hydrierung in Gegenwart von Nickel oder Nickel(II)-chlorid: GR., M. Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Brom auf 120—125° Phenylbromacetylchlorid; bei einem Versuch wurde Phenylbromacetylbromid erhalten (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 43, 1239). Reagiert mit flüssigem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines gelben bis roten Öls (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* 51, 1455). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665.

Phenylelessigsäure-bromid, Phenylacetyl-bromid, Phenacetyl-bromid $C_8H_7OBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COBr$. B. Beim Kochen von phenylelessigsaurem Natrium mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609). — $K_{P_{60}}$: 150—155°.

Phenylelessigsäure-amid, Phenylacetamid, Phenacetamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 437; E I 175). B. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Leiten von Dibenzylketoxim über Kupfer im Wasserstoffstrom bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 38; C. 1926 I, 3538). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Dibenzylketoxim-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (NEBER, UBER, *A.* 467, 56, 69). — Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1185. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 1776. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol β -Phenäthylamin und Di- β -phenäthyl-amin (KINDLER, *A.* 431, 211). Geringe Mengen β -Phenäthylamin entstehen auch bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Arsen(III)-oxyd an einer Bleikathode bei ca. 40° (KI., *B.* 57, 774). Phenylacetamid kondensiert sich mit Acetaldehyd bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure unter Bildung von Äthyliden-bis-phenacetamid (H 438) (BERNTSEN, *A.* 184 [1877], 318); in Gegenwart alkal. Kondensationsmittel wie Diäthylamin, verd. Ammoniak, Alkalilauge oder Natriumäthylat-Lösung erfolgt keine Reaktion (GUPTA, *Soc.* 119, 300). Beim Behandeln von Phenylacetamid mit Äthylmagnesiumbromid in Äther entsteht Äthylbenzylketon (MAXIM, *C. r.* 182, 1394; *A. ch.* [10] 9, 75). — Gibt mit Pikrinsäure in verd. Natronlauge eine (nicht spezifische) rote Färbung (WEISE, TROFF, *H.* 178, 130).

Phenylelessigsäure-methylamid, N-Methyl-phenacetamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 437). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Arsen(III)-oxyd an einer Bleikathode bei ca. 40° Methyl- β -phenäthyl-amin (KINDLER, *B.* 57, 774).

Phenylelessigsäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-phenacetamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ (H 437). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode oder amalgamierten Zinkkathode bei ca. 40°, zweckmäßig unter Zusatz von Antimon(V)-oxyd oder Arsen(III)-oxyd, Dimethyl- β -phenäthyl-amin (KINDLER, *B.* 56, 2063; vgl. a. K., *Ar.* 1927, 404). — $2 C_{10}H_{13}ON + P_2S_5$. B. Aus N,N-Dimethyl-phenacetamid und Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstoff (K., *A.* 431, 208). Öl.

Phenylelessigsäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-phenacetamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 438). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Desoxybenzoin (MAXIM, *C. r.* 182, 1394; *A. ch.* [10] 9, 75).

Phenylelessigsäure-dipropylamid, N,N-Dipropyl-phenacetamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenacetylchlorid und Dipropylamin in Benzol (KINDLER, *Ar.* 1927, 404). — Kp_{16} : 183—184° (korr.).

Benzyliden-bis-phenylacetamid $C_{23}H_{23}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylacetamid mit Benzaldehyd auf ca. 160° (GUPTA, *Soc.* 119, 300). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 225°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125° Phenylelessigsäure, Benzaldehyd und Ammoniak.

β -Phenäthyliden-bis-phenylacetamid $C_{24}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GUPTA, *Soc.* 119, 302). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 223°. Löslich in heißem Alkohol oder Benzol, unlöslich in Wasser.

Cinnamyliden-bis-phenylacetamid $C_{25}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH : CH : C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GUPTA, *Soc.* 119, 301). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 238°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Anisyliden-bis-phenylacetamid $C_{24}H_{24}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GUPTA, *Soc.* 119, 301). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 241°. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Phenacetyl-carbamidsäure-äthylester, N-Phenacetyl-urethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 438). *B.* Aus Urethan und Phenacetylchlorid bei 60—70° oder besser in siedendem Benzol (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* 48, 2371). — *F*: 113°.

O-Methyl-N-phenacetyl-isoharnstoff $C_{10}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Phenacetylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* 49, 3178). — Öl. Zersetzt sich etwas bei der Destillation im Vakuum. — $C_{10}H_{12}O_2N_2 + HCl$. *F*: 207° (Zers.).

O-Äthyl-N-phenacetyl-isoharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* 49, 3179). — Öl. Kp_{20} : 160°.

Phenacetaminoessigsäure, Phenacetyl-glycin, Phenacetursäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 439; E I 175). *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach Injektion von Butylbenzol oder n-Hexyl-benzol (THIERFELDER, KLENK, *H.* 141, 23, 27). Zur Bildung aus Phenylacetaldehyd im Organismus von Hunden und Katzen (H 439) vgl. a. KAY, RAPER, *Biochem. J.* 16, 472. Phenacetursäure findet sich ferner im Harn von Kaninchen nach Injektion von Isopropyl-benzyl-keton (TH., DAIBER, *H.* 180, 395), im Harn von pankreaslosen Hunden nach Verfütterung von γ -Phenyl-buttersäure (SWEET, QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 531) und im Harn von Katzen nach Injektion von α -Methyl- γ -phenyl-buttersäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 159). Biochemische Bildung aus Phenylelessigsäure (H 439; E I 175) s. S. 296. — Zur Darstellung aus Glycin und Phenacetylchlorid (H 439) vgl. SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 43, 468. — Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 4-Nitro-phenacetursäure (CERECEDO, SHER., *J. biol. Chem.* 62, 227). — Wird durch Takadiastase in neutraler wäßriger Lösung hydrolysiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: NEUBERG, NOGUCHI, *Bio. Z.* 147, 371. Wird im menschlichen Organismus nach oraler Einnahme nicht verändert (SHIPLE, SHERWIN). — Zur Bestimmung neben Hippursäure im Harn (E I 175) vgl. noch WAYNE, *Biochem. J.* 22, 185.

α -Phenacetamino-propionsäure, Phenacetyl-dl-alanin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von dl-Alanin mit Phenacetylchlorid und Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 53, 473). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Wasser und heißem Benzol. — Wird nach oraler Verabreichung im Organismus des Hundes nicht verändert, im Organismus des Menschen und des Huhns teilweise zersetzt. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

α -Phenacetamino-isocaprinsäure, Phenacetyl-dl-leucin $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 53, 475). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Wasser, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird vom menschlichen und tierischen Organismus nur wenig verändert. — Bariumsalz. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 25 Tln. Wasser.

Phenacetyl-dl-leucyl-glycin $C_{16}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Phenacetylchlorid in Sodalösung unter Kühlung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 176, 215). — Krystalle (aus Essigester). *F*: 170°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., M.

α -Phenacetamino- β -benzylmercapto-propionsäure, S-Benzyl-N-phenacetyl-cystein $C_{15}H_{19}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus S-Benzyl-cystein und Phenacetylchlorid in Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 677). — Nadeln (aus Wasser). F: 87—89° (SHI., SHE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren. — Wird im Kaninchen-Organismus zu ca. 30% oxydiert (ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* 69, 523; *C.* 1924 II, 1947).

Diphenacetyl-cystin $C_{22}H_{24}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. B. Aus Cystin und Phenacetylchlorid in 10%iger Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 673). — Nadeln (aus Wasser). F: 119—121° (SHI., SHE.). 1000 Tle. heißes Wasser lösen 7 Tle.; fast unlöslich in kaltem Wasser sowie in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in heißem Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton. — Wird im Organismus des Kaninchens zu ca. 70% oxydiert (ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* 69, 520; *C.* 1924 II, 1947).

Phenacetyl-asparagin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 176). Wird vom menschlichen und tierischen Organismus teilweise unverändert ausgeschieden (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 53, 473). Bewirkt Kopfschmerzen.

Phenacetyl-l(+)-glutaminsäure, „Phenacetyl-d-glutaminsäure“ $C_{13}H_{16}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 176). Wird vom menschlichen und tierischen Organismus teilweise unverändert ausgeschieden (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 53, 472).

Phenacetyl-l(+)-glutamin, „Phenacetyl-d-glutamin“ $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 176). B. Findet sich neben „Phenacetylglutaminharnstoff“ (s. u.) im Harn von Menschen nach Einnahme von β -Phenäthylalkohol oder von β -benzoyl-propionsaurem Natrium (THERFELDER, SCHEMPF, *Pflügers Arch. Physiol.* 167, 280, 286; *C.* 1917 II, 238). Zur Bildung aus Phenylelessigsäure im menschlichen Organismus (E I 176) vgl. SUZUKI, HASUI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* 4, 163; *C.* 1922 I, 768. — F: 101—104° (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 53, 471). — Wird im Organismus des Hundes nach Verfütterung, aber nicht nach subcutaner Injektion, teilweise in Phenacetursäure umgewandelt (SHI., SHE.). — „Phenacetylglutaminharnstoff“ $C_{13}H_{16}O_4N_2 + CH_4ON_2$ (E I 176). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 570.

Bis-phenacetyl-ornithin, Phenacetornithursäure $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 176). Zur Bildung im Organismus des Huhns nach Verabreichung von Phenylelessigsäure vgl. a. SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 53, 469. — Zersetzt sich im Organismus des Menschen und des Hundes vollständig; nach Verfütterung von Bis-phenacetyl-ornithin finden sich im Hundeharn geringe Mengen Phenacetursäure.

Phenacetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 440; E I 176). Das Hydrochlorid gibt mit absol. Alkohol Orthophenylelessigsäure-triäthylester (S. 298) (STAUDINGER, RATHSAM, *Helv.* 5, 651). Das Hydrochlorid gibt mit Benzylamin unter verschiedenen Bedingungen N,N'-Dibenzyl-phenacetamidin (NEBER, UBER, *A.* 467, 57, 70), mit p-Phenetidin in Äther je nach den Bedingungen N-[4-Äthoxy-phenyl]-phenacetamidin oder N,N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-phenacetamidin (HILL, RABINOWITZ, *Am. Soc.* 48, 734, 735).

Phenacetiminophenyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_6H_5$. — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}ON + HCl$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenol in Benzylcyanid in der Kälte (HOUBEN, *B.* 59, 2885). Rosafarbenes, sehr hygroskopisches Krystallpulver (aus Eisessig + absol. Alkohol). F: 155° (Zers.). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Phenylelessigsäure-phenylester, Phenacetamid und Phenol.

Äthyl-[α -imino- β -phenyl-äthyl]-peroxyd $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von Äthylhydroperoxyd mit Benzylcyanid in verd. Natronlauge auf 50—60° (VAN PESKI, *R.* 41, 690, 700). — Prismen (aus Alkohol). F: 180° (korr.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 250° unter Bildung von Acetaldehyd.

Phenylelessigsäure-nitril, Phenylacetonitril, Phenacetonnitril, Benzylcyanid $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 441; E I 176). B. Beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von Phenylpropionsäureamid mit Natriumhypochlorit-Lösung auf dem Wasserbad (RINKES, *R.* 39, 706). Beim Erwärmen von Phenylpropionsäure-chloramid mit Barytwasser und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf (RI., *R.* 39, 707). Beim Behandeln von Phenylpropionsäure-amidoxim mit Jod und Sodalösung (ROBIN, *A. ch.* [9] 16, 111). Bei der spontanen Zersetzung von Phenylpropionsäure-azid (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 317, 326). Durch Verdampfen von Benzylamin-formiat und Leiten der Dämpfe über Silicagel bei 430—450° (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *C.* 1929 II, 3186; *Frdl.* 16, 699).

Darstellung aus Benzylchlorid und Natriumcyanid in Wasser bei 110—115°: GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* 42, 2069; in siedendem wäßrigem Alkohol: LEONARD, *Am. Soc.* 47, 1775;

aus Benzylchlorid und Kaliumcyanid in wäBr. Alkohol: LESLIE, TURNER, *Soc.* 1929, 1516. Reinigung durch aufeinanderfolgendes Waschen mit 50%iger Schwefelsäure, Natriumdicarbonat-Lösung, Natriumchlorid-Lösung und Destillieren unter vermindertem Druck: JOHNSON, *Org. Synth.* 16 [1936], 89.

Physikalische Eigenschaften.

F: -26° (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* 170, 34). E: $-23,8^{\circ}$ (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 81, 392; *C.* 1928 III, 1137). Kp_{760} : $233,9 \pm 0,2^{\circ}$ (TL), $233,5^{\circ}$ (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* 45, 2799). Zur Viscosität vgl. VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 16. Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1186. Raman-Spektrum: PETRIKALN, *Ph. Ch.* [B] 3, 362; PE., HOCHBERG, *Ph. Ch.* [B] 4, 301; vgl. a. DADIEU, KOHLRAUSCH, *B.* 63 [1930], 259. Fluorescenz von flüssigem Benzylcyanid bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2002. Dielektr.-Konst. bei 18° : 15 (KOCH, *Soc.* 1928, 279), bei 27° : 18,7; beim Siedepunkt: 8,5 (GRIMM, PATRICK). Elektrische Leitfähigkeit bei 25° : KOCH, *Soc.* 1928, 272.

Löslichkeit in Petroläther (Kp: $42-62^{\circ}$ und $80-100^{\circ}$): PRINS, *R.* 42, 26. Lösungsvermögen für Silbernitrat bei 18° : KOCH, *Soc.* 1928, 279. Thermische Analyse des binären Systems mit Berylliumchlorid s. bei der Verbindung $2C_6H_5N + BeCl_2$ (S. 304). Einfluß einer dünnen Wandschicht von Benzylcyanid auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* 188, 110. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Benzylcyanid bei 25° : KOCH, *Soc.* 1928, 279. Elektromotorische Kraft der Kette Silber/Silbernitrat in Wasser/Silbernitrat in Benzylcyanid/Silber: KOCH, *Soc.* 1928, 274.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Benzylcyanid gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* 173, 320). Liefert bei der elektrolitischen Oxydation an Bleidioxid- oder Platin-Anoden in 1n-Schwefelsäure Benzaldehyd und Benzoesäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 939). Reduktion zu Äthylbenzol, β -Phenäthylamin und Di- β -phenäthyl-amin (E I 177) erfolgt auch beim Leiten von Benzylcyanid und Wasserstoff über Platinoxyd-Bimsstein bei 200° und ca. 220 mm Druck (GRIGNARD, ESCOURROU, FARGIER, *Bl.* [4] 49 [1931], 523; vgl. G., E., *C. r.* 180, 1884; E., *Bl.* [4] 45, 738; vgl. a. MIGNONAC, *A. ch.* [11] 2 [1934], 243). Benzylcyanid gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure in Eisessig β -Phenäthylamin (ROSENMUND, FRANKUCH, *B.* 56, 2260), in Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid Acetyl- β -phenäthylamin (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3057). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in wäBr. Alkohol + Essigester bei Zimmertemperatur bildet sich Di- β -phenäthyl-amin neben wenig β -Phenäthylamin und anderen Produkten; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phenylhydrazin überwiegt die Bildung von β -Phenäthylamin (RUPE, GLENZ, *Helv.* 5, 940; RUPE, HODEL, *Helv.* 6, 875, 877). Die Hydrierung von Benzylcyanid in Gegenwart von Nickel bei $110-130^{\circ}$ und 20 Atm. Druck ergibt je nach der Art des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung wechselnde Mengen β -Phenäthylamin und Di- β -phenäthyl-amin; in Cyclohexanol-Lösung erhält man daneben noch Cyclohexyl- β -phenäthyl-amin; in benzylalkoholischer Lösung entstehen nur β -Phenäthylamin und Benzyl- β -phenäthyl-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1990, 1997). Benzylcyanid liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser Phenylacetaldehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1877).

Beim Leiten eines chlorhaltigen Luftstroms durch Benzylcyanid bei $55-60^{\circ}$ unter starker Belichtung erhält man Phenylchloracetonitril (CHRZASZCZEWSKA, POPIEL, *Roczniki Chem.* 7, 75; *C.* 1927 II, 415). Benzylcyanid liefert beim Kochen mit Sulfurylchlorid Phenyldichloracetonitril (DURRANS, *Soc.* 121, 46). Zur Nitrierung (H 442) vgl. noch BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 431.

Beim Leiten von Benzylcyanid-Dampf und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° entsteht Phenylessigsäure (MAILHE, *C. r.* 171, 247; *Bl.* [4] 27, 755). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der zu Phenylthioacetamid führenden Reaktion mit Schwefelwasserstoff (vgl. H 442) in Gegenwart von Ammoniak, Dimethylamin, Natrium- und Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 70° : KINDLER, *A.* 431, 203; 452, 118; *Ar.* 1929, 547. Beim Kochen von Benzylcyanid mit Silbernitrat bildet sich Silbercyanid (KOCH, *Soc.* 1928, 273). Die Mononatriumverbindung des Benzylcyanids (S. 304) entsteht beim Behandeln von Benzylcyanid mit Natrium in Äther in Stickstoff-Atmosphäre; analog verhält sich Kalium (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 50, 1704; RI., MUSKAT, LOWE, *Am. Soc.* 51, 262; RI., BRAUN, *Am. Soc.* 52 [1930], 1071; UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* 52, 1973). Beim Behandeln mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht viel Natriumcyanid (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* 42, 1578). Benzylcyanid liefert beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin 4-Amino-3,5-dibenzyl-1,2,4-triazol (Syst. Nr. 3813) (E. MÜLLER, HERDEGEN, *J. pr.* [2] 102, 139).

Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit 4-Nitro-1-azido-benzol in Natriummethylat-Lösung entsteht 1-[4-Nitro-phenyl]-5-amino-4-phenyl-1,2,3-triazol (Syst. Nr. 3876) (DIMBOTH, MICHAELIS, *A.* 459, 44). Benzylcyanid gibt mit Resorcin in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid

in Äther 2,4-Dioxy-desoxybenzoin-imid-hydrochlorid (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* 123, 406; KLARMANN, *Am. Soc.* 48, 793; URUSHIBARA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 118; *C.* 1928 II, 1880). Liefert beim Erhitzen mit Paraldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 190° ein im Hochvakuum destillierbares öliges Produkt (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 189). Benzylcyanid gibt mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 130—140° 3-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitril (vgl. die Reaktion mit Benzaldehyd, H 443) und reagiert analog mit 4-Nitro-benzaldehyd, aber nicht mit 2-Nitro-benzaldehyd und 2,4-Dinitro-benzaldehyd (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 375). Liefert bei der Umsetzung mit Benzylidenacetophenon in Natriummethylat-Lösung je nach den Reaktionsbedingungen α,β -Diphenyl- γ -benzoyl-buttersäure-nitril (F: 118° und 109°) (Syst. Nr. 1303) oder 2,3,4-Triphenyl-1,5-dibenzoyl-3-cyan-pentan (Syst. Nr. 1330) (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 46, 1526; vgl. UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* 52 [1930], 1972, 1975; AVERY, JORGENSEN, *Am. Soc.* 52, 3631). Beim Behandeln des Mononatriumsalzes mit Phenyl-benzoyl-acetylen in Benzol bildet sich β -[α -Cyan-benzyl]-chalkon (Syst. Nr. 1304) (KÖHLER, BARRETT, *Am. Soc.* 46, 751). Benzylcyanid reagiert mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf dem Wasserbad unter Bildung von 3-Phenyl-cumarin (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 375).

Die Mononatriumverbindung gibt bei der Umsetzung mit α -Brom-propionsäure-äthylester und Homologen in Äther und nachfolgenden Verseifung mit konz. Salzsäure im Rohr bei 135° α -Methyl- α' -phenyl-bernsteinsäure und Homologe (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 182, 183). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Mononatriumverbindung erhielten RUPE, GISIGER (*Helv.* 8, 349) entgegen der Angabe von BODROUX (*C. r.* 152, 1594; *Bl.* [4] 9, 726; E I 177) hauptsächlich eine Verbindung $C_{15}H_{11}ON$ (Krystalle aus Alkohol oder Benzol; F: 140°) und nur wenig ms-Cyan-desoxybenzoin. Die von AVERY, MCDOLE (*Am. Soc.* 30, 598; H 443) aus Benzylcyanid, Zimtsäureäthylester und Natriummethylat bei 140° erhaltene Verbindung $C_{25}H_{21}O_3N$ ist nicht ganz einheitlicher 1,2,6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{27}H_{23}O_5N$ gewesen (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2514, 2518). Benzylcyanid-natrium kondensiert sich mit Diäthylcarbonat in Äther zu Phenylcyanessigsäure-äthylester (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2760). Benzylcyanid liefert mit Isovaleraldehydcyanhydrin in Natriummethylat-Lösung α -Isobutyl- α' -phenyl-bernsteinsäure-dinitril (Syst. Nr. 983) (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 182).

Gibt bei kurzem Kochen mit 2-Acetamino-benzaldehyd und Natriumäthylat-Lösung 2-Amino-3-phenyl-chinolin (H 22, 466) (PSCHORR, *B.* 31 [1898], 1293); analog erhält man beim Erwärmen mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd und alkoh. Natronlauge 2-Amino-8-methoxy-3-phenyl-chinolin (Syst. Nr. 3425) (TRÖGER, GERÖ, *J. pr.* [2] 118, 298). Die bei der Einw. von Zinkdiäthyl (H 444) entstehende, als 2,4,6-Tribenzyl-1,3,5-triazin aufgefaßte Verbindung wird von RONDou (*Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 239; *C.* 1923 I, 88) als 4,6-Diamino-3,5-diphenyl-2-benzyl-pyridin (Syst. Nr. 3414) formuliert; das bei der gleichen Reaktion erhaltene Benzacain $C_{32}H_{27}ON_3$ (H 445) ist wahrscheinlich nicht ganz einheitliches Phenylacetamid gewesen (R.). Benzylcyanid gibt bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid in Äther β -Imino- α,γ -diphenyl-butyronitril, geringere Mengen 4,6-Diamino-3,5-diphenyl-2-benzyl-pyridin, wenig Methylbenzylketon und andere Produkte (R., *Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 231; *C.* 1923 I, 87). Die beiden erstgenannten Verbindungen erhielt BARY (*Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 401; *C.* 1923 III, 123) auch bei der Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (vgl. E I 177) neben geringeren Mengen Desoxybenzoin.

Verhalten im Organismus von Kaninchen und Hunden nach subcutaner Injektion: ADELINÉ, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 466. Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 389.

Gibt mit Pikrinsäure in alkal. Lösung eine (nicht spezifische) rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* 178, 135).

Metallverbindungen des Benzylcyanids.

Mononatriumverbindung NaC_8H_6N (E I 177, Z. 18 v. o.). Zur Konstitution vgl. UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 186; RISING, ZEE, *Am. Soc.* 50, 1699. B. Beim Behandeln von Benzylcyanid mit Natrium in Äther in Stickstoff-Atmosphäre (R., ZEE, *Am. Soc.* 50, 1704; vgl. a. R., BRAUN, *Am. Soc.* 52 [1930], 1070, 1072; UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* 52, 1973) oder mit Natriumamid in Äther (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 150 [1910], 531; *Bl.* [4] 7 [1910], 666; U., TH., *Am. Soc.* 44, 182). Gelb. Krystallisiert aus Äther beim Abkühlen auf —80° (R., BR.). Leicht löslich in Äther und Benzylcyanid, unlöslich in Ligroin (R., BR.). Oxydiert sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung (UP., TH.; vgl. a. R., BR.). Gibt mit etwas mehr als der berechneten Menge verd. Schwefelsäure Benzylcyanid und Toluol (R., BR.); beim Behandeln mit 50%iger Schwefelsäure erhält man Blausäure und Benzylalkohol (R., ZEE). Weitere Reaktionen s. S. 303—304 sowie E I 177. — Dinatriumverbindung s. E I 177, Z. 19 v. o. — Monokaliumverbindung KC_8H_6N . B. Bei der Einw. von Kalium auf Benzylcyanid in Äther in Stickstoff-Atmosphäre (RISING, MUSKAT, LOWE, *Am. Soc.* 51, 263). Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Ist gegen Wasser und Säuren sehr empfindlich (RI., MU., LO.).

$2C_8H_6N + BeCl_2$. Nadeln. F: 151,5° (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* 170, 34). Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Benzylcyanid, schwer in Benzol und Benzin (F., RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* 152, 353). Leicht löslich in Wasser unter Wärmeentwicklung (F., RO.). Gibt mit

Benzylcyanid ein bei -31° schmelzendes, 97,9 Gew.-% Benzylcyanid enthaltendes Eutektikum (F., Rö.). Zersetzt sich an feuchter Luft unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (F., Rö.).

Phenylelessigsäure-amidin, Phenacetamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (H 445; E I 177). *B.* Das Benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Dibenzylketoxim-benzolsulfonat mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (NEBER, UBER, A. 467, 56, 68). Das Hydrojodid bildet sich bei der Reduktion von 3-Benzyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, G. 53, 822). — Schmilzt unscharf bei $106-108^{\circ}$ (N., U.). — Carbonat $C_8H_{10}N_2 + H_2CO_3$. Krystallpulver. F: $110-111^{\circ}$ (Zers.) (P., Z.-L.). — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 224° (Zers.) (P., Z.-L.). — Acetat. F: $196-197^{\circ}$ (P., Z.-L.).

N.N-Dimethyl-phenacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3)_2$ (H 445). *B.* Aus Dimethylcyanamid und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 12, 539; C. 1927 I, 888). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Phenylelessigsäure und Dimethylamin.

N-Chlor-phenacetamidin $C_8H_9N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NHCl$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot NCl$. *B.* Beim Behandeln von Phenacetamidin-hydrochlorid mit Natriumhypochlorit-Lösung (ROBIN, C. r. 177, 1306). — F: 72° . — Reagiert nicht mit Acetanhydrid in Benzol.

Phenylacethydroxamsäure, N-Phenacetyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot N \cdot OH$ (H 446; E I 178). *B.* Beim Behandeln von Phenylbrenztraubensäure mit p-Toluolsulfohydroxamsäure in alkoh. Kalilauge (SCHEUING, HENSLE, A. 440, 87). — F: 145° (SCH., H.). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser Phenylelessigsäure (DE PAOLINI, G. 56, 758; 62 [1932], 1053).

Phenylelessigsäure-amidoxim, Phenacetamidoxim $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot OH$ (H 446). Liefert beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid in Wasser und nachfolgenden Kochen mit Natriumazid in 50%igem Alkohol 1-Benzyl-5-amino-1.2.3.4-tetrazol (Syst. Nr. 4110) (KNOLL & Co., D.R.P. 540409; *Frdl.* 17, 2609; vgl. C. H. BOEHRINGER Sohn, E. P. 285080; C. 1929 II, 488).

Phenylelessigsäure-hydrazid, Phenacetylhydrazin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 446). Geht bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad in N.N'-Diphenacetylhydrazin über (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 49).

Phenylelessigsäure-äthylidenhydrazid, Acetaldehyd-phenacetylhydrazon $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Phenylelessigsäure-hydrazid in wäßr. Lösung (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 51). — Nadeln (durch Sublimation). F: $145-146^{\circ}$. Sublimiert bei ca. 118° . — Spaltet beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid in wäßr. Lösung quantitativ Acetaldehyd ab.

N.N'-Diphenacetyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH]_2$ (H 447). *B.* Bei längerem Erwärmen von Phenylelessigsäure-hydrazid auf dem Wasserbad (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 49). — F: $236-237^{\circ}$.

Brenztraubensäure-phenacetylhydrazon $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und Phenylelessigsäure-hydrazid in nicht zu verdünnter wäßriger Lösung (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 50). — Krystalle. F: $170-172^{\circ}$. Bei Zimmertemperatur schwer löslich in Äther (0,011 g in 10 cm³) und in Benzol, leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Essigester und Eisessig. — Geht beim Sublimieren oder bei längerem Erwärmen mit Chloroform in N.N'-Diphenacetylhydrazin über. Gibt beim Behandeln mit 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol Brenztraubensäure-[4-nitro-phenylhydrazon]; reagiert analog mit Phenylhydrazin. [MATERNE]

Substitutionsprodukte der Phenylelessigsäure.

2-Chlor-phenylelessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 447; E I 178). *B.* Bei der Hydrierung von Acetyl-2-chlor-dl-mandelsäure bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* 1928, 283). — F: $95-96^{\circ}$ (AUSTIN, JOHNSON, *Am. Soc.* 54 [1932], 657), 94° (BETTI, MANZONI, R. A. L. [6] 22, 284; C. 1936 I, 3665). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei $22-25^{\circ}$: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Nach oraler Verabreichung an Menschen oder Hunde findet sich im Harn etwas 2-Chlor-phenacetursäure (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 58, 220; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* 68, 570); im Organismus des Kaninchens erfolgt keine Veränderung (ROSE, SH.).

Chlorid $C_8H_7OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylelessigsäure und Phosphor-pentachlorid (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 58, 221). — $K_{P_{12}}$: $119-121^{\circ}$.

2-Chlor-phenacetaminoessigsäure, 2-Chlor-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylessigsäure-chlorid und Glykokoll in verd. Natronlauge (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 58, 221). Geringe Mengen finden sich im Harn von Menschen und Hunden nach oraler Verabreichung von 2-Chlor-phenylessigsäure (C., SH., *J. biol. Chem.* 58, 220; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* 68, 570). — Nadeln (aus Wasser). F: 134—135° (C., SH.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther (C., SH.). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: R., SH.

3-Chlor-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-phenylessigsäure nach SANDMEYER (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 508). — Nach Verabreichung an Menschen, Hunde oder Kaninchen erscheinen im Harn beträchtliche Mengen 3-Chlor-phenacetursäure.

Chlorid $C_8H_7OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-phenylessigsäure mit Thionylchlorid (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 509). — Kp_{16} : 52°.

3-Chlor-phenacetaminoessigsäure, 3-Chlor-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-phenylessigsäure-chlorid und Glykokoll in verd. Natronlauge (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 509). Erscheint im Harn von Menschen, Hunden und Kaninchen nach Eingabe von 3-Chlor-phenylessigsäure (M., C., SH., *J. biol. Chem.* 68, 508). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. Löslich in Methanol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Chloroform und Benzol und in kaltem Wasser.

4-Chlor-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 448; E I 178). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Das Kaliumsalz liefert mit 2-Nitro-benzaldehyd in Acetanhydrid auf dem Wasserbad 2-Nitro- α -[4-chlor-phenyl]-cis-zimtsäure und 2-Nitro- α -[4-chlor-phenyl]-trans-zimtsäure (NYLÉN, *B.* 53, 159). — Wird im Organismus von Menschen und Hunden in 4-Chlor-phenacetursäure umgewandelt; bleibt im Kaninchenorganismus unverändert (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 217; R., SH., *J. biol. Chem.* 68, 570).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 448; E I 178). F: 34° (KINDLER, *A.* 452, 109). — Geschwindigkeit der Verseifung durch ca. 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 109; *Ar.* 1929, 544.

4-Chlor-phenacetaminoessigsäure, 4-Chlor-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 178). *B.* Findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Verabreichung von 4-Chlor-phenylessigsäure (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 218; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* 68, 570). — Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: R., SH., *J. biol. Chem.* 68, 570.

4-Chlor-phenylessigsäure-nitril, 4-Chlor-benzylcyanid $C_8H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 448). Gibt mit Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60° und 1,75 Atm. [4-Chlor-phenyl]-thioacetamid; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KINDLER, *A.* 450, 10; 452, 118. — Geht im Hundeorganismus nach subcutaner Injektion in 4-Chlor-benzoesäure über (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 463). Giftwirkung auf Kaninchen: A., C., SH.

Phenylchloressigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende Phenylchloressigsäure, l(+)-Phenylchloressigsäure** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 448; E I 179). Zur Konfiguration vgl. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* 501 [1933], 208. — *B.* Schwach rechtsdrehende Phenylchloressigsäuren erhält man bei 1-stdg. Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit der gleichen Gewichtsmenge l-Borneol auf 150° (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 905) oder beim Erhitzen mit l-Menthol auf 150° (McK., SM., *Soc.* 123, 1975).

[l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-mentylester $C_{18}H_{25}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Entsteht bei der Spaltung von [dl-Phenylchloressigsäure]-l-mentylester durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol; [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-mentylester ist in Alkohol schwerer löslich als der diastereoisomere Ester (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1970). Durch Veresterung von l(+)-Phenylchloressigsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (McK., SM., *Soc.* 123, 1970). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56—57°. $[\alpha]_D^{25}$: +5,7°; $[\alpha]_D^{25}$: +8,0° (Alkohol; c = 4,4) (McK., SM., *Soc.* 123, 1971). — Die Drehung wird durch 4-stdg. Erhitzen auf 150° oder durch 2-stdg. Erhitzen mit Thionylchlorid nicht verändert (McK., SM., *Soc.* 123, 1973, 1977). Wird durch sehr geringe Mengen Kaliumhydroxyd in Alkohol in ein Gemisch aus [d(–)-Phenylchloressigsäure]-l-mentylester und geringeren Mengen [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-mentylester übergeführt (McK., SM., *Soc.* 125, 1592). Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur erhält man schwach linksdrehende Säuregemische (McK., SM., *Soc.* 123, 1974).

[l(+)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben [d(-)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester beim Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit überschüssigem d-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 100° (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 903). — Nadeln (aus Alkohol). $F: 97,5-98,5^\circ$. $[\alpha]_D^{25}: +99,1^\circ$ (Alkohol; $c = 1,2$). — Wird in alkoh. Lösung bei Einw. von sehr wenig Kaliumhydroxyd im Säureanteil weitgehend racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm., *B.* 58, 904. Liefert bei der Hydrolyse mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge schwach linksdrehende Phenylchloressigsäure. Gibt mit der gleichen Gewichtsmenge [d(-)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester in Äther kein partielles Racemat (McK., Sm., *B.* 58, 907).

[l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben [d(-)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester beim Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit überschüssigem l-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 100° (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 901). — Nadeln (aus Alkohol). $F: 53-54^\circ$. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}: +38,6^\circ$; $[\alpha]_{546,1}^{25}: +45,8^\circ$ (Alkohol; $c = 1,4$). — Bei der partiellen katalytischen Racemisierung mit Kaliumhydroxyd in Alkohol entsteht ein Überschuß von [d(-)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester.

b) Linksdrehende Phenylchloressigsäure, d(-)-Phenylchloressigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 449; E I 179). Zur Konfiguration vgl. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* 501 [1933], 208. — *B.* Schwach linksdrehende Phenylchloressigsäuren erhält man bei 1-stdg. Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit d-Borneol auf 150° (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 905) sowie beim Erhitzen von [dl-Mandelsäure]-l-menthylester mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad oder mit Phosphorpentachlorid auf 100–140° und Verseifen der Reaktionsprodukte mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1821). — Geschwindigkeit der Umwandlung in aktive Mandelsäuren durch 0,2 n-Natronlauge bei 25°: WARD, *Soc.* 1926, 1188.

[d(-)-Phenylchloressigsäure]-methylester $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 180). *B.* Entsteht in schwach racemisierter Form aus l(+)-Mandelsäuremethylester und Phosphorylchlorid in Pyridin erst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur (WAGNER-JAUREGG, *Helv.* 12, 63). — $Kp_{15,5-16}: 130-131^\circ$ (korr.). — Wird bei 65° durch Calciumchlorid in Methanol racemisiert (W.-J., *M.* 53/54, 808).

[d(-)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* s. bei [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester (S. 306). Entsteht ferner durch Veresterung von d(-)-Phenylchloressigsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1970). — Nadeln (aus verd. Alkohol). $F: 44,5-45,5^\circ$. $[\alpha]_D^{25}: -150,1^\circ$; $[\alpha]_{546,1}^{25}: -179,8^\circ$ (Alkohol; $c = 4,1$). Ist in Alkohol leichter löslich als [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester. — Wird im Säureanteil durch 4-stdg. Erhitzen auf 150° etwas (McK., Sm., *Soc.* 123, 1973), durch Behandeln mit Spuren Kaliumhydroxyd in Alkohol zum größten Teil racemisiert (McK., Sm., *Soc.* 125, 1592). Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhält man schwach linksdrehende Säuregemische (McK., Sm., *Soc.* 123, 1974).

[d(-)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. o. bei [l(+)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester. — Nadeln (aus Alkohol). $F: 53-54^\circ$ (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 904). $[\alpha]_{546,1}^{25}: -44,8^\circ$ (Alkohol; $c = 1,8$). — Wird in alkoh. Lösung durch Spuren Kaliumhydroxyd im Säureanteil größtenteils racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm. Liefert mit der gleichen Gewichtsmenge [l(+)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester in Äther kein partielles Racemat.

[d(-)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. o. bei [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester. — Nadeln (aus Alkohol). $F: 97,5-98,5^\circ$ (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 901). $[\alpha]_D^{25}: -98,7^\circ$; $[\alpha]_{546,1}^{25}: -116,3^\circ$ (Alkohol; $c = 1,3$); $[\alpha]_D^{25}: -102,6^\circ$; $[\alpha]_{546,1}^{25}: -120,9^\circ$ (Benzol; $c = 2,2$). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Toluol, schwerer in Petroläther, sehr schwer in Alkohol. — Wird in alkoh. Lösung durch Spuren Kaliumhydroxyd im Säureanteil größtenteils racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm. Bei partieller und vollständiger Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur erhält man schwach rechtsdrehende Phenylchloressigsäure und geringe Mengen Mandelsäure (McK., Sm., *B.* 58, 901, 902).

c) Inakt. Phenylchloressigsäure, dl-Phenylchloressigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 449; E I 180). Liefert in alkal. Lösung beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel Phenylelessigsäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2257. Zur Kinetik der Verseifung zu Mandelsäure in 0,2 n-Natronlauge bei 25° vgl. noch WARD, *Soc.* 1926, 1188. Bei längerer Einw. von Na_2SO_3 auf das Natriumsalz der Phenylchloressigsäure entstehen etwa äquimolekulare Mengen Mandelsäure und Phenylelessigsäure- α -sulfonsäure; bei Anwendung der Ammoniumsalze gehen ca. 60% in Mandelsäure, ca. 35% in die Sulfonsäure

über (BRUST, *R.* 47, 157). Beim Erhitzen mit 1 Tl. l-Menthol oder l-Borneol auf 150° erhält man schwach rechtsdrehende Säuren (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1975; *B.* 58, 905); bei analoger Reaktion mit d-Borneol bildet sich eine schwach linksdrehende Säure (McK., SM., *B.* 58, 905). Mit überschüssigem l-Borneol und Chlorwasserstoff bei 100° erhält man [l(+)-Phenylchloroessigsäure]-l-bornylester und [d(-)-Phenylchloroessigsäure]-l-bornylester (McK., SM., *B.* 58, 901).

dl-Phenylchloroessigsäure-methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 450). *B.* Aus dl-Mandelsäuremethylester beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid in Pyridin erst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur (WAGNER-JAUREGG, *Helv.* 12, 63). — K_{p13-15} : 129—130° (W.-J.); K_{p2} : 93—94° (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 138, 253). — Liefert beim Erhitzen mit l-Menthol in Gegenwart von wenig Natrium auf 80—90° unter 10—30 mm Druck [dl-Phenylchloroessigsäure]-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 885). — Spaltung durch verschiedene Fermente: WI., M., *H.* 138, 251; WI., HAUROWITZ, M., *H.* 140, 222; WI., KUMAGAWA, *H.* 146, 152, 157; WI., BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* 173, 164.

dl-Phenylchloroessigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 450; E I 180). $K_{p0.5}$: 82—84° (WILLSTÄTTER, BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* 173, 159); K_{p2} : 108—109° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613). — Über das Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) in Gegenwart von Acetanhydrid vgl. FL., H., *Soc.* 1928, 1614. — Spaltung durch Fermente: WI., B., WA.-GR., *H.* 173, 162, 166, 168.

[dl-Phenylchloroessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{21}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (E I 180). *B.* Durch Lösen von gleichen Teilen [d(-)-Phenylchloroessigsäure]-l-menthylester und [l(+)-Phenylchloroessigsäure]-l-menthylester in wasserfreiem Äther (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1971). Aus 1 Tl. dl-Phenylchloroessigsäure und 3 Tln. l-Menthol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Schmelze und Erhitzen auf dem Wasserbad (McK., SM., *Soc.* 123, 1970). Aus dl-Phenylchloroacetylchlorid und l-Menthol bei 110—115° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1818; McK., SM., *Soc.* 123, 1972). Beim Erhitzen von dl-Phenylchloroessigsäure-methylester mit l-Menthol in Gegenwart von wenig Natrium unter 10—30 mm Druck auf 80—90° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 885). — F : 28—29°; $[\alpha]_D^{25}$: —72,2°; $[\alpha]_{D_{436,1}}^{25}$: —85,9° (Alkohol; $c = 4$) (McK., SM., *Soc.* 123, 1971); $[\alpha]_D^{25}$: —72,8° (Alkohol; $c = 2,3$) (McK., SM., *B.* 58, 906). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser (SH., C., *Soc.* 119, 1818).

Wird durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in die Diastereoisomeren gespalten (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1972). In alkoh. Lösung entsteht bei Einw. sehr geringer Mengen Kaliumhydroxyd ein Estergemisch, in dem [l(+)-Phenylchloroessigsäure]-l-menthylester überwiegt; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., SM., *B.* 58, 906. Bei der Verseifung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge entsteht ein schwach linksdrehendes Säuregemisch (McK., SM., *Soc.* 123, 1974). Durch Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak erst bei Zimmertemperatur, dann bei 90—100° entsteht [dl- α -Amino-phenylessigsäure]-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1819).

dl-Phenylchloroacetylchlorid $C_8H_7OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COCl$ (H 450; E I 180). Liefert bei Einw. von d-Bornylamin in Chloroform Phenylchloroessigsäure-d-bornylamid vom Schmelzpunkt 193° und 135° (Syst. Nr. 1595); reagiert analog mit l-Menthylamin unter Bildung von Phenylchloroessigsäure-l-menthylamid vom Schmelzpunkt 174—175° und 113° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1823).

dl-Phenylchloroacetamid $C_8H_9ONCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH_2$ (H 450). *B.* Durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf dl-Mandelsäureamid bei Zimmertemperatur (BERGMANN, MICKLEY, *H.* 140, 143). — F : 122°.

dl-Phenylchloroacetonitril, α -Chlor-benzylcyanid $C_8H_7NCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CN$ (H 450). *B.* Beim Einleiten eines chlorhaltigen Luftstroms in Benzylcyanid bei 55—60° unter starker Belichtung (CHRASZCZEWSKA, POPIEL, *Roczniki Chem.* 7, 75; *C.* 1927 II, 415). Durch Einw. von Thionylchlorid auf Benzaldehyd-cyanhydrin in Äther (INGHAM, *Soc.* 1927, 695). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. $K_{pca,120}$: 170° (I.); K_{p20} : 128—133° (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1980; *C.* 1930 I, 3551); K_{p5} : 103—103,4° (CHERZ., Po.). D_4^{25} : 1,1737; n_D^{25} : 1,5295; n_D^{25} : 1,5341; n_D^{25} : 1,5459 (CHERZ., Po.). — Gibt beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,52) bei —10° eine rote Färbung, die beim Umschütteln verschwindet; das Gemisch der entstandenen Mononitro-Derivate besteht aus etwa gleichen Mengen m-Derivat und o+p-Derivat (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2231, 2238, 2240). Liefert beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid in wäBr. Alkohol α -Mercapto-benzylcyanid (Syst. Nr. 1071) (KR., PA., *Ж.* 61, 1980). Beim Erwärmen mit Natriumsulfid-hydrat in Alkohol bis zum beginnenden Sieden entstehen α,α' -Dicyan-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1071), α -Mercapto-benzylcyanid und α,α' -Dicyan-stilben (KR., PA.). — Greift die Haut und die Schleimhäute an und wirkt stark tränenreizend (CHERZ., Po.; I.).

Phenyldichloroessigsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 450). Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) und Acetanhydrid: FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613.

Phenyldichloracetamid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 450). *B.* Beim Erhitzen von Phenyldichloracetamid in Tetrachloräthan auf 140° (VAN PESKI, *R.* 41, 696). — F: 111° bis $111,5^\circ$ (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Phenyglyoxylsäure.

Phenyldichloracetnitril, α,α -Dichlor-benzylcyanid $C_8H_5NCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CN$ (H 450). *B.* Beim Kochen von Benzylcyanid mit überschüssigem Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* 121, 46). — Kp₂₀: 115° . — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge oder beim Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Benzoesäure. — Reizt zu Tränen.

4-Brom-phenylelessigsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 451). *B.* Aus 4-Amino-phenylelessigsäure nach SANDMEYER (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 221). — F: 116° (C., SH.). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei $22-25^\circ$: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Wird nach Verabreichung an Menschen oder Hunde als 4-Brom-phenacetursäure im Harn ausgeschieden; bleibt im Kaninchenorganismus unverändert (C., SH., *J. biol. Chem.* 62, 221; R., SH., *J. biol. Chem.* 68, 570).

Chlorid $C_8H_6OClBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf 4-Brom-phenylelessigsäure (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 222). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp₃: 118° (C., SH.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Brom-phenacetaminoessigsäure, 4-Brom-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 4-Brom-phenylelessigsäure-chlorid auf Glykokoll in alkal. Lösung (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 223). Durch Verseifung des Äthylesters mit warmer 10%iger Natronlauge (C., SH.). Findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Verabreichung von 4-Brom-phenylelessigsäure (C., SH., *J. biol. Chem.* 62, 221; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* 68, 570). — Krystalle (aus Wasser). F: $160-161^\circ$ (C., SH.). Leicht löslich in Essigester, Alkohol, Petroläther und in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (C., SH.). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei $22-25^\circ$: R., SH. — Silbersalz $AgC_{10}H_9O_3NBr$. Krystalle (aus Wasser) (C., SH., *J. biol. Chem.* 62, 225).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenylelessigsäure-chlorid mit Glykokolläthylester-hydrochlorid in Benzol (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 224). Aus dem Silbersalz der Säure durch Erwärmen mit Äthyljodid in wenig Alkohol (C., SH.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106° . Unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol.

Nitril $C_{10}H_9ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von 4-Brom-phenylelessigsäure-chlorid in Benzol auf Aminoacetnitril in Natronlauge unter Kühlung (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 224). — Prismen (aus Wasser). F: 137° . Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Petroläther, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester.

Phenylbromessigsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende Phenylbromessigsäure, l(+)-Phenylbromessigsäure** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 452). Zur Konfiguration vgl. a. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* 501 [1933], 208.

[l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (vgl. E I 182). *B.* Neben [d(-)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester aus [dl-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 125, 1588). Aus d(-)-Phenylbromessigsäure (s. u.) und l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (McK., SM., *Soc.* 125, 1589). — Nadeln (aus Alkohol). F: $78-79^\circ$. In Alkohol schwerer löslich als [d(-)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester; leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: $+9,4^\circ$; $[\alpha]_{D_{435}}^{25}$: $+13,2^\circ$ (Alkohol; c = 2,8). — Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure erhält man ein Gemisch aus d(-)- und l(+)-Phenylbromessigsäure, in dem d(-)-Phenylbromessigsäure überwiegt (McK., SM., *Soc.* 125, 1584, 1589). Wird durch kleine Mengen Kaliumhydroxyd in Alkohol im Säureanteil katalytisch racemisiert (McK., SM., *Soc.* 125, 1586, 1590). Bei partieller oder vollständiger Verseifung mit alkoh. Kalilauge entstehen schwach linksdrehende oder inaktive, in der Hauptsache Mandelsäure enthaltende Säuregemische (McK., SM., *Soc.* 125, 1585, 1589).

[l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. bei [d(-)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester. — Wurde nicht optisch rein erhalten (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 905). Schmilzt bei $54-60^\circ$; $[\alpha]_D$: $+37,3^\circ$ (Alkohol; c = 1,45).

b) **Links-drehende Phenylbromessigsäure, d(-)-Phenylbromessigsäure** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (E I 181). Zur Konfiguration vgl. a. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* 501 [1933], 208. — $[\alpha]_D^{25}$: $-147,7^\circ$ (Benzol; c = 2) (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 125, 1588); $[\alpha]_D^{25}$: $-104,6^\circ$ (Äther; c = 3) (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 358); $[\alpha]_{D_{435}}^{25}$: -177° (Benzol) (WARD, *Soc.* 1926, 1193). — Geschwindigkeit der Reaktion mit

Wasser (E I 181) bei 25°: WARD. Liefert bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid-Lösung erst bei 0°, später auf dem Wasserbad rechtsdrehende α -Mercapto-phenylelessigsäure und rechtsdrehende Dibenzylsulfid- α,α' -dicarbonsäure (?) (Syst. Nr. 1071) (L., M., M., *J. biol. Chem.* 75, 359). Das Ammoniumsalz gibt bei der Umsetzung mit Ammoniumsulfid ca. 60 Mol-% rechtsdrehende α -Sulfo-phenylelessigsäure (in teilweise racemisierter Form) und ca. 40 Mol-% nicht näher charakterisierte Mandelsäure (BRUST, *R.* 47, 166). Bei der Veresterung mit l-Menthol auf dem Wasserbad entsteht bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Hauptsache [d(-)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester (McK., Sm.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: -102,6° (Wasser; c = 4) (L., M., M.).

[d(-)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. s. bei [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester. Entsteht ferner neben geringeren Mengen [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester beim Erhitzen von d(-)-Phenylbromessigsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbad (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 125, 1589). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 40—41° (McK., Sm., *Soc.* 125, 1588). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: -146,1°; $[\alpha]_{486}^{25}$: -172,8° (Alkohol; c = 3,7); $[\alpha]_D^{25}$: -139,8°; $[\alpha]_{486}^{25}$: -166,9° (Benzol; c = 3,3). — Wird durch geringe Mengen Kaliumhydroxyd in Alkohol im Säureanteil größtenteils racemisiert (McK., Sm., *Soc.* 125, 1591).

[d(-)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Neben [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester beim Erhitzen von dl-Phenylbromessigsäure mit überschüssigem l-Borneol auf 150° in Gegenwart von Chlorwasserstoff; ist in Alkohol schwerer löslich als [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 905). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91,5—92,5°. $[\alpha]_D^{25}$: -95,8°; $[\alpha]_{486}^{25}$: -113,7° (Alkohol; c = 1,3); $[\alpha]_D^{25}$: -101,1°; $[\alpha]_{486}^{25}$: -122,3° (Benzol; c = 2,8). — Wird in alkoh. Lösung in Gegenwart einer Spur Kaliumhydroxyd im Säureanteil teilweise racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm. Bei der Verseifung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge entsteht ein inakt. Gemisch von Phenylbromessigsäure und Mandelsäure.

c) **Inaktive Phenylbromessigsäure, dl-Phenylbromessigsäure** $C_8H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 452; E I 181). Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in verd. Kalilauge Phenylelessigsäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2257. Über Umwandlung in dl-Mandelsäure beim Bestrahlen wäbrig-alkoholischer Lösungen der Säure und des Kaliumsalzes mit ultraviolettem Licht vgl. JAEGER, *Soc.* 119, 2074; J., BERGER, *R.* 41, 79. Zur Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser (E I 181) bei 25° vgl. WARD, *Soc.* 1926, 1192. Bei der Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Ammoniumsulfid in Wasser gehen ca. 70% in Phenylelessigsäure- α -sulfonsäure über; der Rest wird zu Mandelsäure hydrolysiert; die Einw. von Ammoniumdisulfid gibt Mandelsäure in über 90%iger Ausbeute (BRUST, *R.* 47, 156, 157). Beim Erhitzen mit überschüssigem l-Borneol auf 100° in Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht ein Gemisch von [d(-)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester und [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 905).

dl-Phenylbromessigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 452; E I 182). B. Aus Phenylketen-diäthylacetal (E II 7, 272) und Brom in Schwefelkohlenstoff (STAUDINGER, RATHSAM, *Helv.* 5, 653). — Kp_{12} : 150—151° (St., R.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumamid in Äther in der Kälte Diphenylmaleinsäure-diäthylester und geringere Mengen Diphenylmaleinsäure und α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester (F: 141°) (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 395). Bei der Kondensation mit Paraformaldehyd in Gegenwart von Zink in siedendem Benzol entsteht Tropasäureäthylester (CHAMBON, *C. r.* 186, 1630; *Bl.* [4] 45, 526, 527). Liefert beim Behandeln mit Aceton-thiosemicarbazon und Natriumäthylat-Lösung erst bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad, 4-Oxo-2-isopropylidenhydrazono-5-phenylthiazolidin (WILSON, BURNS, *Soc.* 123, 803).

[dl-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (vgl. E I 182). B. Beim Erhitzen von dl-Phenylbromessigsäure mit 3 Tln. l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 100° (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 125, 1587). Aus dl-Phenylbromessigsäure-bromid durch Erhitzen mit l-Menthol anfangs auf 100—110°, zuletzt auf 150° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1820). — Wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in die l-Menthylester der optisch-aktiven Säuren zerlegt (McK., Sm., *Soc.* 125, 1587). Liefert bei längerer Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak, zuletzt bei 80—90°, [dl-Phenylaminoessigsäure]-l-menthylester (SH., C., *Soc.* 119, 1820).

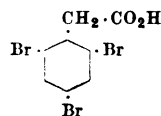
Inakt. Phenylbromacetylchlorid $C_8H_9OClBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COCl$ (H 453). B. Aus Phenylacetylchlorid und Brom bei 120—125° (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 43, 1239).

Inakt. Phenylbromacetylbromid $C_8H_9OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COBr$ (H 453; E I 182). B. Wurde einmal aus Phenylacetylchlorid und Brom bei 120—125° erhalten (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 43, 1239). — Kp_{25} : 150°.

Inakt. Phenylbromacetamid $C_8H_9ONBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ (H 453; E I 182). F: 146° (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 43, 1261).

Inakt. Phenylbromacetonitril, α -Brom-benzylcyanid, Camite, „CA“ $C_6H_5NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$ (H 453; E I 182). *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in Benzylcyanid bei 100° bis 105° unter starker Belichtung (STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *B.* 53, 1146). — Krystalline Masse (aus verd. Alkohol). F: 25,4° (NEKRASSOW, *J. pr.* [2] 119, 108). Kp_{12} : 132—134° (St., M., H.); Kp_{15} : 137—139° (NE.); Kp_{168} : 198° (HERBST, *Koll. Beih.* 23, 336; *C.* 1926 II, 2544). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid in wäBr. Alkohol α, α' -Dicyan-dibenzylsulfid, α -Mercapto-benzylcyanid und wenig höherschmelzendes α, α' -Dicyan-stilben (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1981, 1982, 1989; *C.* 1930 I, 3551). Beim Kochen mit Schwefelammonium-Lösung entsteht höherschmelzendes α, α' -Dicyan-stilben; mit Natriumsulfid in Alkohol erhält man α -Mercapto-benzylcyanid, α, α' -Dicyan-dibenzyl-sulfid und höherschmelzendes α, α' -Dicyan-stilben (K., P.). Gibt beim Erwärmen mit Natriumthiosulfat in wäBr. Alkohol auf dem Wasserbad α -Mercapto-benzylcyanid (K., P., *Ж.* 61, 1988, 1990; *C.* 1930 I, 3551). Bei der Umsetzung mit Ammoniumrhodanid in Alkohol entsteht α -Rhodan-benzylcyanid (K., P.). — Zum Verhalten als Kampfstoff vgl. M. SARTORI, *Die Chemie der Kampfstoffe*, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 206; A. M. PRENTISS, *Chemicals in War* [New York und London 1937], S. 140; vgl. a. die weitere im Artikel β, β' -Dichlor-diäthylsulfid (E II 1, 348) zitierte Buchliteratur.

2.4.6-Tribrom-phenylessigsäure $C_6H_3O_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse von 2.4.6-Tribrom-benzylcyanid mit alkoh. Kalilauge im Rohr bei 150° (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 137; *C.* 1924 II, 1342). — F: 157—158°.



Chlorid $C_6H_4OClBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 138; *C.* 1924 II, 1342). — Löst sich nur langsam in Sodalösung.

Amid $C_6H_5ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylessigsäurechlorid und wäBrig-alkoholischem Ammoniak bei gelindem Erwärmen (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 138; *C.* 1924 II, 1342). — F: 162—163°.

Nitril, 2.4.6-Tribrom-benzylcyanid $C_6H_3NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* In mäßiger Ausbeute durch Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-benzylchlorid mit überschüssigem Kaliumcyanid in absol. Alkohol oder Alkohol + Benzol (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 136; *C.* 1924 II, 1342). — Braun. F: 138—139°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-Nitro-phenylessigsäure $C_6H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 454; E I 182). Oberflächenspannung der gesättigten wäBrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel oder besser in Gegenwart von Palladium in Barytwasser 2-Amino-phenylessigsäure (TANAKA, *Ch. Z.* 48, 26; *C.* 1924 I, 1878). Bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat (vgl. E I 182) in heißem Barytwasser erhält man das Bariumsalz der 2-Amino-phenylessigsäure, das mit der berechneten Menge Schwefelsäure freie 2-Amino-phenylessigsäure, mit überschüssiger Schwefelsäure Oxindol liefert; als Nebenprodukt tritt etwas o.o'-Azoxyphenylessigsäure auf (NEBER, *B.* 55, 834). Bei der Kondensation mit 2-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid (vgl. H 454) erhielt KISHI (*J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 532, S. 44; *C.* 1926 II, 1418) β -Oxy- α, β -bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. Nr. 1089). — Wird im Organismus des Menschen und des Hundes (SCHEMPF, *H.* 117, 43) und im Organismus des Kaninchens (ROSE, SHERWIN) nicht verändert.

H 454, Z. 4 v. u. statt „Syst. No. 3240“ lies „H 21, 206“.

Methylamid $C_6H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus β -Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim-O-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) beim Erwärmen mit wäBrig-alkoholischer Schwefelsäure (NEBER, HARTUNG, RUOFF, *B.* 58, 1244). Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylessigsäure mit Thionylchlorid auf 40—45° und nachfolgenden Behandeln mit Methylamin in Äther (N., H., R.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°.

2-Nitro-phenylacetnitril, 2-Nitro-benzylcyanid $C_6H_5O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 455; E I 182). Zur Bildung durch Nitrierung von Benzylcyanid vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 431. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + wäBr. Alkohol 2-Amino-benzylcyanid (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 833). Liefert bei der Einw. von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther Indol (STEPHEN, *Soc.* 127, 1876). — Wird nach subcutaner Injektion im Organismus des Kaninchens teilweise unter Bildung von Phenolen und Schwefelsäureestern oxydiert; im Organismus des Hundes bildet sich 2-Nitro-benzoesäure (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 465). Wirkt sehr schwach giftig (A., C., SH.).

3-Nitro-phenylessigsäure $C_6H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 455). *B.* Durch Hydrolyse des Nitrils mit Salzsäure (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 504). —

Krystalle (aus Wasser). F: 122°. — Wird im Organismus des Menschen und des Kaninchens nicht verändert, im Organismus des Hundes weitgehend in 3-Nitro-phenacetursäure übergeführt.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. darüber BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 834; MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 504.

Chlorid, 3-Nitro-phenacetylchlorid $C_8H_7O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Beim Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 504). — Gelbe Krystalle. F: 77°. Kp₇: 66°. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

3-Nitro-phenacetaminoessigsäure, 3-Nitro-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Schütteln von 3-Nitro-phenacetylchlorid in Chloroform mit Glykokoll in wäBr. Natronlauge (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 505). Findet sich im Harn von Hunden nach Verabreichung von 3-nitro-phenylessigsaurem Natrium (M., C., SH., *J. biol. Chem.* 68, 504). — Krystalle (aus Wasser). F: 176°. Löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Aceton.

3-Nitro-phenylacetnitril, 3-Nitro-benzylcyanid $C_8H_7O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 455; E I 183). Zur Darstellung durch Nitrierung von Benzylcyanid (H 455) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 431. — F: 63° (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 504). Kp₃: ca. 180° (B., COO., I.); Kp₁₃: 175—180° (M., CE., SH.). — Die von OPOLSKI, KOWALSKI, PILEWSKI (*B.* 49, 2280; E I 183) beschriebenen farbigen Salze konnten von LIFSCHITZ (*B.* 55, 1632) nicht erhalten werden.

4-Nitro-phenylessigsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 455; E I 183). B. Findet sich im Harn von Menschen, Kaninchen und Hunden nach Verabreichung von 4-Nitro-phenylacetaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* 47, 299). — Darst. Durch Kochen von 4-Nitro-benzylcyanid mit 70%iger Schwefelsäure (ROBERTSON, STIEGLITZ, *Am. Soc.* 43, 180; FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 43, 1248). — Oberflächenspannung der gesättigten wäBrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenem pH: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* 46, 1261. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylamin und Formaldehyd in wäBr. Lösung β -Dimethylamino- α -[4-nitro-phenyl]-propionsäure; reagiert analog mit Piperidin und Formaldehyd unter Bildung von β -Piperidino- α -[4-nitro-phenyl]-propionsäure (MANNICH, STEIN, *B.* 58, 2659, 2660). Analog der Reaktion mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin (E I 183) verlaufen auch die Umsetzungen mit Anisaldehyd (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] 124, 180) und mit 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd (KAUFFMANN, *B.* 54, 801) in Gegenwart von Piperidin unter Bildung der entsprechenden Stilbenderivate. Beim Erhitzen mit 3-Nitro-benzaldehyd und Piperidin auf 100° entsteht niedrigerschmelzendes 3,4'-Dinitro-stilben (CULLINANE, *Soc.* 123, 2060); erhitzt man mit 3-Nitro-benzaldehyd und Piperidin auf 110—150°, so erhält man höherschmelzendes 3,4'-Dinitro-stilben, α -[3-Nitro-phenyl]- β -[4-nitro-phenyl]-äthylalkohol, die Piperidinsalze der cis- und trans-3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure und etwas 4-Nitro-toluol; bei Erhöhung der Temperatur auf 160° nimmt die Bildung von 4-Nitro-toluol auf Kosten des 3,4'-Dinitro-stilbens zu (HARRISON, WOOD, *Soc.* 1926, 580). — Wird im Organismus von Menschen, Hunden und Kaninchen nicht verändert (ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 568).

Ammoniumsalz $NH_4C_8H_6O_4N$. Bei 20° lösen 100 g Wasser 7,41 g, 100 g Methanol 15,41 g, 100 g Alkohol 1,82 g (McMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* 45, 3000).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 456; E I 183). Zur Bildung durch Nitrierung von Phenylessigsäure-äthylester (H 456) vgl. BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 834. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 452, 109; *Ar.* 1929, 544.

Chlorid, 4-Nitro-phenacetylchlorid $C_8H_7O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (E I 183). B. Aus 4-Nitro-phenylessigsäure und Thionylchlorid (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 43, 1249). — Läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. — Gibt beim Erwärmen mit Brom auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Chlorids mit konz. Ammoniak [4-Nitro-phenyl]-brom-acetamid (*S.* 314).

Amid, 4-Nitro-phenylacetamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 456). Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (GUPTA, *Soc.* 119, 302).

4-Nitro-phenylessigsäure-dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ (H 456). B. Aus 4-Nitro-phenacetylchlorid und Dimethylamin in Benzol (KINDLER, *A.* 431, 226). — F: 91°. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 80° N,N-Dimethyl-4-nitro-phenylthioacetamid (*S.* 317) (K., *A.* 431, 227; D.R.P. 385376; *C.* 1924 I, 2633; *Frdl.* 14, 371).

Äthyliden-bis-[4-nitro-phenylacetamid] $C_{18}H_{18}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$. B. Durch Behandeln von 4-Nitro-phenylacetamid mit Acetaldehyd und etwas konz. Salzsäure (GUPTA, *Soc.* 119, 302). — Krystalle (aus Alkohol). F: 250°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit verd. Salzsäure 4-Nitro-phenylessigsäure.

[4-Nitro-phenacetyl]-harnstoff $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 183). Krystalle (aus Eisessig oder Isoamylalkohol). F: 237—239° (RISING, *Am. Soc.* 42, 133).

4-Nitro-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 456; E I 183). Zur Bildung durch Nitrierung von Phenacetursäure vgl. CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 227. — F: 169—170°.

4-Nitro-phenylacetonitril, 4-Nitro-benzylcyanid $C_8H_7O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 456; E I 183). B. Durch Kochen von 4-Nitro-phenylcyanessigsäure-äthylester mit verd. Salzsäure (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 48). — Zur Darstellung durch Nitrierung von Benzylcyanid (H 456; E I 183) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 431; FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 48, 1248. — F: 112° (F., N.). Kp₁₂: 195—197° (v. BRAUN, BLESSING, *B.* 56, 2155). Absorptionsspektrum in alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* 125, 1549.

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von wenigen Prozent Nickel-Kieselgur-Katalysator (BLESSING, Priv.-Mitt.) in Tetralin bei 120° und ca. 20 Atm. Druck 4-Amino-benzylcyanid, bei Temperatursteigerung auf 130° 4-Amino-β-phenäthylamin und Bis-[4-amino-β-phenäthyl]-amin (v. BRAUN, BLESSING, *B.* 56, 2156). Beim Schütteln mit Wasserstoff und sehr viel Nickel in Essigester + verd. Alkohol bei Raumtemperatur entsteht 4-Amino-β-phenäthylamin (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 834). Geschmolzenes 4-Nitro-benzylcyanid liefert bei längerem Einleiten von Chlor bei 120° im Tageslicht α,α-Dichlor-4-nitro-benzylcyanid (NEKRASSOW, SOKOLOV, *B.* 62, 465; *Ж.* 61, 901). Beim Erhitzen mit Brom auf 100—110° entsteht [4-Nitro-phenyl]-brom-acetonitril; im Kohlendioxidstrom bei 140—150° bildet sich 4,4'-Dinitro-α,α'-dicyan-stilben (Syst. Nr. 994) (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1929, 445). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Natrium-äthylat-Lösung zu α-[4-Nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-nitril (s. S. 483) (REMSE, *B.* 23 [1890], 3134); bei der analogen Umsetzung mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin oder Natrium-äthylat bildet sich außer 4,3'-Dinitro-α-cyan-stilben (R.) auch 4,3'-Dinitro-α'-oxy-α-cyan-dibenzyl (HARRISON, WOOD, *Soc.* 1926, 1197). Kondensiert sich mit Benzylidenacetophenon in heißer methylalkoholischer Alkalilauge unter Bildung von höherschmelzendem und geringeren Mengen niedrigerschmelzendem β-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-butyrionitril (ALLEN, *Am. Soc.* 47, 1734); reagiert analog mit 4-Methoxy-ω-benzyliden-acetophenon in Gegenwart von wenig Natriummethylat (A., *Am. Soc.* 49, 1114). Beim Kochen mit 1 Mol Oxalsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung bildet sich [4-Nitro-phenyl]-cyanbrenztraubensäure-äthylester (?) (Syst. Nr. 1337) (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] 31, 1021).

Wird im Organismus des Hundes teilweise in 4-Nitro-benzoesäure umgewandelt (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 464).

Phenylnitroessigsäure-äthylester bzw. Phenylisonitroessigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 457). Zur Bildung nach WISLIGENUS, ENDRES (H 457) vgl. BAKER, *Soc.* 1929, 2260. — Nitrierung: B., *Soc.* 1929, 2259, 2262. — Lithiumsalz $LiC_{10}H_{10}O_4N + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Gibt bei 150° Alkohol ab und schmilzt dann bei 200° (B., *Soc.* 1929, 2261). — Über das bei der Bildung aus Phenylessigsäure-äthylester und Äthylnitrat intermediär entstehende Natriumsalz vgl. B., *Soc.* 1929, 2261.

Phenylnitroacetamid bzw. Phenylisonitroacetamid $C_8H_9O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 457). B. Phenylnitroacetamid entsteht beim Ansäuern einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure (VAN PESKI, *R.* 41, 691). Zur Bildung des Natriumsalzes aus Phenylnitroacetonitril und Wasserstoffperoxyd (H 457) vgl. VAN P., *R.* 41, 690. — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 82,5—83° (korr.). In der Kälte leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Äthylacetat, schwerer in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. — Läßt sich mehrere Wochen unverändert aufbewahren. Liefert beim Erhitzen auf 100° Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäureamid, Benzamid, eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) und andere Produkte. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäureamid, niedrigerschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-amid (Syst. Nr. 1289) und Benzoessäure. Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes unter Kühlung bildet sich Phenylchlornitroacetamid. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jod erhält man Phenyljodnitroacetamid. Das Natriumsalz gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung niedrigerschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-amid und Phenylglyoxylsäure-amid. — Natriumsalz. Gelbliches Krystallpulver (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Hellgelbes Pulver. Bräunt sich am Licht.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$. B. s. o. — Krystalle (aus Benzol). F: 158—160° (korr.) (VAN PESKI, *R.* 41, 694). — Liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge Phenylglyoxylsäure und Ammoniak.

Phenylnitroacetonitril, α-Nitro-benzylcyanid, Phenylcyanitromethan bzw. Phenylisonitroacetonitril, Phenylcyanisontromethan $C_8H_7O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$ (H 457; E I 184). B. Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von „β-Phenyl-

glyoximperoxyd“ (Syst. Nr. 4492) mit Natronlauge (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 57, 126). — Beim Erhitzen von α -Nitro-benzylcyanid oder dessen Ammoniumsalz oder Kaliumsalz mit Kaliumpermanganat-Lösung erhält man wechselnde Mengen Benzoesäure und 4(?)-Nitro-benzoesäure (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 463, 465, 479, 480). Nitrierung: FL., H., *Soc.* 1928, 466; BAKER, *Soc.* 1929, 2264. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure tritt eine blaue Färbung auf, die über Purpur und Grün in Braun übergeht; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich Benzoesäure isolieren (FL., H., *Soc.* 1928, 462, 483). — $NaC_6H_5O_2N_2$. Blättchen (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 57, 126).

Phenylchlornitroacetamid $C_6H_7O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Natrium-phenylisonitroacetamid unter Kühlung (VAN PESKI, *R.* 41, 688, 691). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 107° und 115° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Äthylacetat, schwer in kaltem Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff und in heißem Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Alkaliläugen. — Liefert beim Erhitzen auf 140° Benzoesäure, Benzoylchlorid, Phenylglyoxylsäure, Benzoylcyanid und andere Produkte (VAN P., *R.* 41, 695). Beim Erhitzen mit Tetrachloräthan auf 140° erhält man Phenylchloracetamid (VAN P., *R.* 41, 697). Bei der Einw. von Kalilauge entsteht Phenylchlornitromethan (VAN P., *R.* 41, 698).

[4-Nitro-phenyl]-dichloressigsäure $C_6H_5O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure und Äther (NEKRASSOW, SSOKOLOV, *B.* 62, 465; Ж. 61, 901). — Prismen (aus Benzol). F: 171—172° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwerer in Wasser, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Nitril, α, α -Dichlor-4-nitro-benzylcyanid $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CN$. *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor in geschmolzenes 4-Nitro-benzylcyanid bei 120° im Tageslicht (NEKRASSOW, SSOKOLOV, *B.* 62, 464; Ж. 61, 899, 901). — Gelbliches Öl. $Kp_{0,6}$: 149—149,5°. D_{20}^{20} : 1,4465. n_D^{20} : 1,5710. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung sowie beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure 4-Nitro-benzoesäure. Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure und Äther [4-Nitro-phenyl]-dichloressigsäure.

[4-Nitro-phenyl]-bromacetamid $C_6H_7O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenacetylchlorid mit Brom auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Chlorids mit konz. Ammoniak (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 48, 1249). — Krystalle (aus Benzol). F: 147—148°. Sehr schwer löslich in siedendem Benzol. — Beim Erwärmen mit arsensaurem Natrium in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erhält man α, α' -Bis-[4-nitro-phenyl]-bernsteinsäure-diamid, während die Arsansäure praktisch unverändert bleibt.

[4-Nitro-phenyl]-bromacetonnitril, α -Brom-4-nitro-benzylcyanid $C_6H_7O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzylcyanid mit Brom auf 100—110° (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1929, 446). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 96°.

[2-Brom-phenyl]-nitroacetamid bzw. [2-Brom-phenyl]-isonitroacetamid $C_6H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_4Br \cdot C(:NO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 184). Zur Bildung aus [2-Brom-phenyl]-nitroacetonnitril und Wasserstoffperoxyd vgl. VAN PESKI, *R.* 41, 699. — Stäbchen (aus Chloroform). F: 125° (korr.).

[4-Brom-phenyl]-nitroacetamid bzw. [4-Brom-phenyl]-isonitroacetamid $C_6H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_4Br \cdot C(:NO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf die Kaliumverbindung des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonnitrils in konz. Natronlauge (VAN PESKI, *R.* 41, 699). — Stäbchen (aus Chloroform). F: 101,5° (korr.).

Phenylbromnitroacetamid $C_6H_7O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 459). Zur Bildung aus Phenylnitroacetamid und Brom vgl. VAN PESKI, *R.* 41, 692. — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 108—116°. Leicht löslich in Alkaliläugen. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Benzoesäure, Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-amid, Benzoylcyanid und andere Produkte (VAN P., *R.* 41, 697). Gibt mit Jodwasserstoffsäure und konz. Natriumthiosulfat-Lösung in Äther Phenylnitroacetamid (VAN P., *R.* 41, 693).

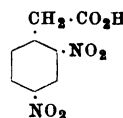
Phenylbromnitroacetonnitril, Phenylbromcyanitromethan, α -Brom- α -nitro-benzylcyanid $C_6H_5O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(NO_2) \cdot CN$ (H 459). Zur Konstitution vgl. FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 466. — *B.* Aus Natrium-phenylisonitroacetonnitril bei der Einw. von Brom in Äther (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1929, 436) oder von Brom oder Natriumhypobromit in Wasser bei 0° (FL., H., *Soc.* 1928, 470). — Schwach gelbliche Flüssigkeit; nimmt auch bei längerem Aufbewahren an der Luft keinen scharfen Geruch an (B., I.). — Umlagerung in kernbromierte Produkte durch Aufbewahren in äther. Lösung: FL., H., *Soc.* 1928, 476. Thermische Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen (vgl. H 459): FL., H., *Soc.* 1928, 462, 478; B., I., *Soc.* 1929, 443. Über Oxydation mit Permanganat unter verschiedenen Bedingungen vgl. FL., H., *Soc.* 1928, 463, 479. Liefert bei kurzer Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) [3-Nitro-phenyl]-

bromnitroacetonitril und nicht näher beschriebenes [2 (oder 4)-Nitro-phenyl]-bromnitroacetonitril und andere Produkte (FL., H., *Soc.* 1928, 456, 472). Weitere Angaben über Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen: BAKER, INGOLD, *Soc.* 1926, 2476; 1929, 436; FL., H., *Soc.* 1928, 456, 465, 470. Einw. von konz. Schwefelsäure: FL., H., *Soc.* 1928, 462, 482. Phenylbromnitroacetonitril reagiert mit 10%igem wäßrigem Ammoniak unter heftiger Gasentwicklung (FL., H., *Soc.* 1928, 477). Gibt bei wochenlanger Einw. von Trimethylbenzylammoniumpikrat und Salpetersäure 4-Nitro-benzoesäure und Trimethyl-[3-brom-benzyl]-ammoniumpikrat (B., I., *Soc.* 1929, 438).

[4-Brom-phenyl]-bromnitroacetamid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von [4-Brom-phenyl]-nitroacetamid mit Brom in einem Luftstrom (VAN PESKI, *R.* 41, 700). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 111—113°.

Phenyljodnitroacetamid $C_8H_7O_3N_2I = C_6H_5 \cdot CI(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Phenyljodnitroacetamids beim Behandeln mit Jod in Äther (VAN PESKI, *R.* 41, 693). — Gelbe Stäbchen. *F.*: 97—100° (Zers.). Leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge bei Zimmertemperatur Benzonitril (VAN P., *R.* 41, 689).

2.4-Dinitro-phenylessigsäure $C_8H_6O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (H 459). Liefert bei der Einw. von Dimethylamin und Formaldehyd in wäbr. Lösung 1.3-Bisdimethylamino-2-[2.4-dinitro-phenyl]-propan; reagiert analog mit Diäthylamin und Formaldehyd und mit Piperidin und Formaldehyd (MANNICH, STEIN, *B.* 58, 2661). — Quecksilbersalz $Hg(C_8H_4O_6N_2)_2$. Gelblich. Zersetzt sich bei 180° unter Bildung von 2.4.2'.4'-Tetranitro-dibenzylquecksilber und Kohlendioxyd (KHARASCH, *Am. Soc.* 43, 2241). Löst sich in Pyridin mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Aufbewahren dunkler und scheidet beim Erwärmen Quecksilber ab. Färbt sich beim Behandeln mit Natronlauge dunkel.

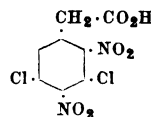


Methylester $C_8H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 459). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von 2.4-Dinitro-phenylessigsäure, ohne zu kühlen (LINDEMANN, CISSÉE, *A.* 469, 51).

Nitril, 2.4-Dinitro-benzilycyanid $C_8H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäure-äthylester mit verd. Salzsäure (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 48). — Gelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F.*: 89°. Die Lösung in heißem Wasser ist farblos und wird auf Zusatz von Alkali grün.

[2.4-Dinitro-phenyl]-chloracetamid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dinitro-phenyl]-chlorcyanessigsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1078). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 134°. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine rötliche Färbung.

3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenylessigsäure $C_8H_4O_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (H 459 oder 3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-phenylessigsäure bezeichnet). *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäuredimethylester mit verd. Schwefelsäure (BORSCH, TRAUTNER, *A.* 447, 12). — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-toluol. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140° entsteht 2.4-Dinitro-3.5-diamino-toluol.



Methylester $C_8H_6O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln. *F.*: 87,5° (BORSCH, TRAUTNER, *A.* 447, 12).

[2.4-Dinitro-phenyl]-bromacetamid $C_8H_6O_5N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog [2.4-Dinitro-phenyl]-chloracetamid (s. o.) (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1079). — *F.*: 160°. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine tiefrote Färbung.

[3-Nitro-phenyl]-bromnitroacetonitril, [3-Nitro-phenyl]-bromcyanitromethan $C_8H_4O_4N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3 \cdot CBr(NO_2) \cdot CN$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei kurzem Behandeln von Phenylbromnitroacetonitril mit Salpetersäure (D: 1,52) (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 472). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 70—70,5° (FL., H., *Soc.* 1928, 476). — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von 3-Nitro-benzoylcyanid und anderen Produkten (FL., H., *Soc.* 1928, 479). Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Nitro-benzoesäure (FL., H., *Soc.* 1928, 479). Einw. von konz. Schwefelsäure: FL., H., *Soc.* 1928, 482. Reagiert mit 10%igem wäßrigem Ammoniak unter Gasentwicklung (FL., H., *Soc.* 1928, 477).

Schwefel- und Selen-analoga der Phenylessigsäure.

Phenylthioessigsäure $C_8H_8OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot SH$ (H 460). *B.* Aus dem O-Äthylester durch Einw. von alkoh. Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 76; *C.* 1927 I, 1301). — Gelbe Krystalle von charakteristischem Geruch. Unlöslich in Wasser. Leicht zersetzlich.

O-Methylester $C_6H_{10}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. Kp_{82-84} : 145—149° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 71, 72; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 1,0551. Viscosität bei 28°: 1,9296 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5612.

O-Äthylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Phenacetiminoäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 239; C. 1926 II, 1273). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{89} : 170°. D_4^{20} : 1,0142. Viscosität bei 12°: 1,9276 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5393. — Gibt mit Isoamylamin in Äther N-Isoamyl-phenylthioacetamid (S., *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 309; C. 1928 I, 683).

O-Propylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{25} : 130° bis 133° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 72; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 1,0139. Viscosität bei 27°: 2,7187 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5104.

O-Isopropylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{50} : 140° bis 145° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 72; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 1,0078. Viscosität bei 22°: 2,4672 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5026.

O-Butylester $C_{12}H_{16}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{36} : 155° bis 160° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 72; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 0,9930. Viscosität bei 28°: 2,9127 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5138.

O-Isobutylester $C_{12}H_{16}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{25} : 138—143° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 72; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 1,0010. Viscosität bei 28°: 2,7713 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5065. — Gibt mit Isobutylamin in Äther N-Isobutyl-phenylthioacetamid (S., *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 309; C. 1928 I, 683).

O-Isoamylester $C_{13}H_{18}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot C_4H_9$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{50} : 168—169° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 72; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 0,9801. Viscosität bei 23°: 3,1369 g/cmsec. n_D^{20} : 1,4902. — Gibt mit Äthylamin in Äther N-Äthyl-phenylthioacetamid (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 308; C. 1928 I, 683).

O-Phenylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5$. Viscose gelbe Flüssigkeit. Kp_{65} : 202—206° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 73; C. 1927 I, 1301).

O-Benzylester $C_{15}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{26} : 180° bis 185° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 73; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 1,0866. Viscosität bei 26°: 5,2005.

Bis-phenylacetyl-disulfid, Diphenacetylidsulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S]_2$ (H 460). B. Beim Behandeln von Phenacetylchlorid mit Hydrodisulfid und wasserfreiem Zinkchlorid bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsabschluß (BLOCH, BERGMANN, B. 53, 969). Beim Behandeln von Diphenacetyltrisulfid (s. u.) mit Alkohol (BL., BR.). — Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in warmem Ligroin, Methanol und Alkohol, ziemlich schwer löslich in warmem Petroläther.

Bis-phenylacetyl-trisulfid, Diphenacetyltrisulfid $C_{16}H_{14}O_2S_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2S_3$. B. Beim Behandeln von Phenacetylchlorid mit Hydrotrisulfid und wasserfreiem Zinkchlorid (BLOCH, BERGMANN, B. 53, 968). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 85—86°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Geht beim Behandeln mit Alkohol in Diphenacetyldisulfid (s. o.) über. Liefert mit Phenylhydrazin Phenyllessigsäure-phenylhydrazid.

Phenylthioacetamid $C_8H_9NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ (H 460). B. Durch längeres Erwärmen von Benzylecyanid mit Kalium- oder Natriumhydrosulfid, Ammoniumhydrosulfid oder Dimethylammoniumhydrosulfid in Alkohol auf 70° (KINDLER, A. 431, 202). Beim Erwärmen von Phenylacetamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 70—80° (K., A. 431, 209). — Schwer löslich in Petroläther (K., A. 431, 205). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in Alkohol + Salzsäure bei 25—30° an einer Zinkkathode β -Phenäthylamin (K., A. 431, 214). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther β -Phenäthylamin und Di- β -phenäthylamin (K., A. 431, 213; B. 57, 775). Führt man die Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in Gegenwart von Äthylamin durch, so bildet sich Äthyl- β -phenäthylamin neben Spuren von Di- β -phenäthylamin; analog verläuft die Reaktion mit Dimethylamin (K., A. 431, 216).

$2C_8H_9NS + HgCl_2$. Amorphes Pulver. F: 160° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 307; C. 1928 I, 1765). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ist beständig gegen Säuren; wird durch Alkalien leicht zersetzt unter Bildung von Phenylthioacetamid und Benzonitril.

N-Methyl-phenylthioacetamid $C_8H_{11}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Acetophenon mit Methylamin und Schwefel oder von Acetophenon-methylimid mit Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, A. 431, 225; Ar. 1927, 409; D.R.P. 405 675; C. 1925 I, 1529; Frdl. 14, 372). Aus N-Methyl-phenylacetamid durch Einw. von Phosphorpentasulfid und

Kaliumsulfid in Xylol, anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70—80° (K., A. 431, 209). — Tafeln (aus Äther). F: 62,5—63° (korr.) (K., A. 431, 210). — Bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in konz. Salzsäure + Alkohol bei 30—40° entsteht N-Methyl- β -phenäthylamin (K., A. 431, 220; Ar. 1927, 410); geringe Mengen dieser Verbindung bilden sich auch bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (K., B. 57, 775).

N.N-Dimethyl-phenylthioacetamid $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. B. Durch Erhitzen von Acetophenon oder Phenylacetaldehyd mit Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, A. 431, 224; Ar. 1927, 408; D.R.P. 405 675; C. 1925 I, 1529; Frdl. 14, 372). Aus N.N-Dimethyl-phenylacetamid durch Einw. von Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70—80° (K., A. 431, 209). — Krystalle (aus Xylol). F: 80—81° (korr.) (K., A. 431, 210). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in 50%iger Schwefelsäure bei 30—40° quantitativ N.N-Dimethyl- β -phenäthylamin (K., A. 431, 219, 220; Ar. 1927, 411).

N-Äthyl-phenylthioacetamid $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Äthylamin auf Phenylthioessigsäure-O-isoamylester in Äther (SAKURADA, Bl. chem. Soc. Japan 2, 308; C. 1928 I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

N.N-Diäthyl-phenylthioacetamid $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Acetophenon mit Diäthylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, A. 431, 225). — Kp_{12} : 184°.

N-Isobutyl-phenylthioacetamid $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Phenylthioessigsäure-O-isobutylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, Bl. chem. Soc. Japan 2, 309; C. 1928 I, 683). — Gelbe, sehr viscose Flüssigkeit.

N-Isoamyl-phenylthioacetamid $C_{13}H_{19}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. B. Aus Phenylthioessigsäure-O-äthylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, Bl. chem. Soc. Japan 2, 309; C. 1928 I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

4-Chlor-phenylthioacetamid $C_6H_4NCIS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. B. Aus 4-Chlor-benzylcyanid durch Einw. von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. (KINDLER, A. 452, 118). — Gelbe Krystalle. F: 128—129° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

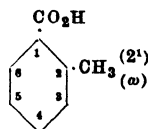
N.N-Dimethyl-4-nitro-phenylthioacetamid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus 4-Nitro-phenylessigsäure-dimethylamid beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 80° (KINDLER, A. 431, 227; D.R.P. 385 376; C. 1924 I, 2633; Frdl. 14, 371). — Krystalle (aus Xylol oder Wasser). F: 131° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung Dimethyl-[4-amino- β -phenäthyl]-amin (K., A. 431, 227).

Phenylthioessigsäure $C_6H_5S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS_2H$ (H 461). B. Aus dem Äthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (SAKURADA, Mem. Coll. Sci. Kyoto [A] 10, 82, 83; C. 1927 I, 1301). Über Bildung aus Phenylacetylchlorid und flüchtigem Schwefelwasserstoff vgl. BORGESON, WILKINSON, Am. Soc. 51, 1455.

Äthylester $C_{10}H_{12}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Phenylthioacetamid-S-äthyläther (H 461) in Äther (SAKURADA, Mem. Coll. Sci. Kyoto [A] 10, 81; C. 1927 I, 1301). — Orangefarbene Flüssigkeit. Kp_{45} : 140—144°. D_4^{20} : 1,0462. Viscosität bei 29°: 2,9831 g/cmsec.

Phenylselenoacetamid $C_6H_5NSe = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CSe \cdot NH_2$. B. Durch Einw. von Selenwasserstoff auf Benzylcyanid in Natriumäthylat-Lösung bei —10° und nachfolgendes Erwärmen auf 80° (KINDLER, A. 431, 206). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 92—92,5°. — Färbt sich beim Aufbewahren erst rot, dann schwarz. [JACOBSHAGEN]

3. 2-Methyl-benzoessäure, o-Toluylsäure $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 462; E I 186). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von o-Toluylsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — B. Entsteht aus o-Xylol beim Belichten an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon (ECKERT, D.R.P. 383 030; Frdl. 14, 443), in geringer Menge auch beim Belichten in Gegenwart von Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, R. A. L. [5] 23 I, 478). In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von o-Xylol in 2n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 90° (FICHTER, RINDERSPACHER, Helv. 10, 40). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Methyl-benzylalkohol mit Schwefel in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 200—205° (SZPERL, Roczniki Chem. 6, 731; C. 1927 I, 2985). — Darstellung durch Oxydation von o-Xylol mit



verd. Salpetersäure (H 462): ZAUGG, RAPALA, *Org. Synth.* 27 [1947], 84; durch Kochen von o-Tolunitril mit 75%iger Schwefelsäure (H 462): CLARKE, TAYLOR, *Org. Synth.* 11 [1931], 96; Coll. Vol. II [1943], 588.

F: 103,7° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1281, 1286). Molekularwärme von fester o-Toluylsäure zwischen 25° (41,9 cal) und dem Schmelzpunkt (54,8 cal) und von flüssiger o-Toluylsäure zwischen dem Schmelzpunkt (67,9 cal) und 200°: A., L., J., *Am. Soc.* 48, 1281, 1286. Schmelzwärme: 4,820 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 926,3 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 174; C. 1929 II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,1182 g in 100 cm³ Lösung (PAUL, *Ph. Ch.* 14 [1894], 111; vgl. FÜHNER, *B.* 57, 513); bei 100°: 2,97 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Löslichkeit in wäßr. Magnesiumsulfat-Lösung bei 25°: RØRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* 49, 2679. Bei 14° lösen sich in je 100 g o-, m- und p-Xylol 7,11, 5,78 und 7,39 g o-Toluylsäure (CHAPAS, *C. r.* 174, 611). Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1961, 1973; zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* 20 [1911/12], 565. Flockende Wirkung des o-Toluat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 93,5° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 17; C. 1928 I, 166. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt (Flüchtigkeit mit Wasserdampf): SIDGWICK, *Soc.* 117, 401; vgl. a. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3144; C. 1928 I, 167. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708; an gefälltem Eisen(III)-hydroxyd aus wäßr. Lösung: SEN, *J. phys. Chem.* 31, 526. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig o-Toluylsäure zeigen nach Ultraviolettbestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag|CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Ag_{fest} \cdot CH_3 \cdot CO_2Na|CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H_{fest} \cdot CH_3 \cdot CO_2H|H_2$ bei 25°: RØRDAM, *Ph. Ch.* 99, 493; C. 1922 III, 46.

Bei der elektrolytischen Oxydation von o-Toluylsäure in 2n-Schwefelsäure + Aceton an einer Bleidioxyd-Anode bei 60° entsteht wenig Phthalsäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 937). Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 656; C. 1931 II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck cis-Hexahydro-o-toluylsäure (SKITA, *A.* 431, 20). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 0—30° 3,5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure (EDER, WIDMER, *Helv.* 6, 976). Zur Überführung in Sulfonsäuren (H 463) vgl. noch SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1498; MITTER, SEN, PAUL, *J. indian chem. Soc.* 4, 536; C. 1928 I, 2086. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird oberhalb 160° langsam, bei 200° rasch Kohlendioxyd abgespalten (SEND., Ab.). Zur Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff vgl. BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 122; C. 1926 I, 80. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, *Fortschritte der Heilstoffchemie*, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 390.

Hydroxylaminsalz $C_8H_9O_3 + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Benzol). F: 105° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Natriumsalz. Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 24°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Thallium(I)-salz. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 115—118° (korr.) (WALTER, *B.* 59, 970).

Funktionelle Derivate der o-Toluylsäure.

o-Toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 463; E I 187). Gibt mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Diphenyl-o-tolyl-carbinol und 2,2'-Dimethylbenzpinakon; bei sorgfältigem Ausschuß von unverändertem Magnesium (Filterieren der Grignard-Lösung durch Asbest) bildet sich 2,2'-Dimethylbenzpinakon nur in sehr geringer Menge (BOYD, HATT, *Soc.* 1927, 905, 906; H., *Soc.* 1929, 1624, 1630); analog verläuft die Umsetzung mit p-Tolylmagnesiumbromid ohne Ausschuß von Magnesium (H., *Soc.* 1929, 1624, 1630). Mit o-Tolylmagnesiumbromid entstehen unter gleichen Bedingungen Di-o-tolyl-carbinol und 2,2'-2'''-Tetramethylbenzpinakon (B., H., *Soc.* 1927, 908), während man bei der Umsetzung mit 2 Atomen Magnesium und einem großen Überschuß an 2-Brom-toluol Di-o-tolylketon erhält (H., *Soc.* 1929, 1631).

o-Toluylsäure-[d-octyl-(2)-ester], o-Toluat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{18}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Kp.: 154—155° (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). D: zwischen 22,6° (0,9522) und 80,9° (0,9073): R., Mitarb. α_D^{25} : +26,18° (unverdünnt; l = 10 cm). Rotationsdispersion ($\lambda = 435,8$ —670,8 m μ) zwischen 20° und 90,3°: R., Mitarb., *Soc.* 1928, 184.

o-Toluylsäure-[1-octyl-(2)-ester], o-Toluat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Dichte D_4^{20} zwischen 20° (0,9542) und 90° (0,9003): RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 185. Rotationsdispersion zwischen 20° und 90° : R., Mitarb.

o-Toluylsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{14}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben geringeren Mengen 5'-Chlor-2'-oxy-2-methyl-benzophenon beim Erhitzen von o-Toluychlorid und 4-Chlor-phenol mit Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120 — 130° (HAYASHI, *J. pr.* [2] 123, 304). — Krystalle (aus Petroläther). F : $46,5$ — 47° . Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Petroläther.

o-Toluylsäure-[4-brom-phenacyl-ester] $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4- ω -Dibrom-acetophenon und o-Toluylsäure bei Gegenwart von Soda in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F : $56,9^\circ$. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

Alizarin-2-[2-methyl-benzoat], 2-o-Toluyal-izarin $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit einem geringen Überschuß von o-Toluylsäure auf 150 — 170° (GREEN, *Soc.* 1927, 2932). — Gelbbraune Nadeln (aus Benzol oder absol. Alkohol). F : 192° .

o-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (H 464; E I 187). *B.* Beim Kochen von o-Toluylsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 431). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F : 38 — 39° . — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60° : RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2162.

o-Toluylsäure-chlorid, 2-Methyl-benzoylchlorid, o-Toluychlorid $C_8H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 464; E I 187). Darstellung aus o-Toluylsäure durch Kochen mit Thionylchlorid: DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2207; durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 120 — 170° : MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1262; durch Eintragen von Phosphorpentachlorid in die geschmolzene Säure bei 120° : TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* 48, 2164. — Kp_{760} : 213° (D., PE.). — Liefert beim Erhitzen mit Chlor je nach den Bedingungen 2-Chlormethyl-benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 25 [1901], 793; M., Po.), 2-Dichlormethyl-benzoylchlorid (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210) oder 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Syst. Nr. 2366) (D., PE.; vgl. OTT, *B.* 55, 2108). Gibt mit Brom bei 185 — 195° 2-Brommethyl-benzoylbromid (D., PE.). Wird in 50%igem Aceton bei 0° sehr schnell hydrolysiert (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 527 Anm. 27). Reagiert bei 15° sehr rasch mit Methanol (OTT, *B.* 55, 2123). Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0° : NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665.

o-Toluylsäure-bromid, 2-Methyl-benzoylbromid, o-Toluybromid $C_8H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von o-toluylsaurem Natrium mit Oxalylbromid oder mit Phosphorpentabromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 608, 610). — Kp_{37} : 133 — 136° .

o-Toluylsäure-amid, 2-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 465; E I 187). *Darst.* Aus o-Toluychlorid und Ammoniumcarbonat unter Kühlung (TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* 48, 2164). Durch Behandlung von o-Tolunitril mit 30%igem Wasserstoffperoxyd und 6 n-Natronlauge in Alkohol bei 50° (NOLLER, *Org. Synth.* 13 [1933], 94; Coll. Vol. II [1943], 586). — F : 140° (T., L.).

o-Toluylsäure-diäthylamid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C.* 1929 II, 2324; *Chem. Abstr.* 24 [1930], 94). — Kp_{24} : 160° . D_4^{20} : 0,998. Refraktion und Dispersion: M. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, löslich in Wasser.

o-Toluylsäure-nitril, o-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 466; E I 188). *V.* Findet sich in geringer Menge im Steinkohlenurteer (WEISSGERBER, *B.* 61, 2116). — *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin im Rohr auf 195 — 210° und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2235). Aus diazotiertem o-Toluidin durch Einw. von Nickel(II)-cyanid-Lösung (KORCZYNSKI, FANDRICH, *C. r.* 183, 422). Beim Leiten des Dampfes von Form-o-toluidid über Aluminiumoxyd bei 400° (MAILHE, *C. r.* 176, 691) oder über Silicagel bei 450° (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *Frdl.* 16, 699). — Kp_{755} : 205 — $205,5^\circ$ (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 127, 2521). D_4^{20} zwischen 36° (0,993) und 95° (0,948): S., W. Oberflächenspannung bei 51° : 35,34, bei 69° : 33,33, bei 90° : 30,96, bei $116,5^\circ$: 28,41 dyn/cm (S., W.). Parachor: S., *Soc.* 125, 1186; S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2118. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: ACLE, *Ph. Ch.* 185, 256.

o-Tolunitril gibt bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 0° und geringer Stromdichte ($0,008$ Amp/cm²) geringe Mengen 2-Cyan-benzoesäure und Phthalsäure; bei höherer Temperatur bilden sich o-Toluylsäure und Phthalsäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 937). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Äther oder absol. Alkohol bei Zimmertemperatur 2-Methyl-benzylamin und [2-Methyl-benzyliden]-[2-methyl-benzylamin] (MIGNONAC, *C. r.* 171, 116), in Dekalin oder Isoamylalkohol bei 110 — 130°

und 20 Atm. Druck 2-Methyl-benzylamin und 2,2'-Dimethyl-dibenzylamin in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1999). Die Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid ergibt Acetyl-[2-methyl-benzylamin] (CAROTHEBS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3056). o-Tolunitril gibt bei der Bromierung im Sonnenlicht bei 150—200° je nach den Mengenverhältnissen 2-Brommethyl-benzonitril oder 2-Dibrommethyl-benzonitril (FUSON, *Am. Soc.* 48, 834, 1096). Wird durch wasserfreies Hydrazin auch bei längerem Erwärmen nicht verändert (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] 102, 140). Läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende alkoholische oder methylalkoholische Lösungen nicht verestern (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 171). Liefert bei der Einw. von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in absol. Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Wasser o-Tolualdehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1877).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 392.

o-Toluat des α -[2-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{23}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 82—83° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 207, 220). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Liefert beim Verseifen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge Benzoesäure, o-Toluylsäure und o-Tolunitril.

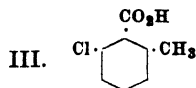
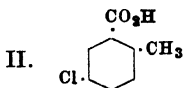
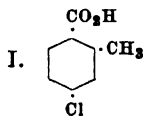
o-Toluat des β -[2-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{23}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln von 4-Phenyl-3,5-di-o-tolyl-isoxazol (Syst. Nr. 4204) mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzen des Ozonids mit Wasser (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 207, 230). — Krystalle (aus Methanol). F: 114°. — Gibt beim Verseifen β -[2-Methyl-benzil-7-oxim] (E II 7, 695) und o-Toluylsäure.

Substitutionsprodukte der o-Toluylsäure.

2-Trifluormethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzotrifluorid $C_8H_5NF_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Durch Umsetzung von diazotiertem ω,ω,ω -Trifluor-2-amino-toluol mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 18, 351; *C.* 1927 II, 1817). — F: 7,5°. Flüchtigt mit Wasserdampf. — Beim Behandeln mit 75 %iger Schwefelsäure entsteht Phthalsäure.

4-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel I (H 468). B. Aus 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid, Destillieren im Vakuum und Verseifen des Destillats mit siedender Natronlauge (v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2179). — F: 171—172° (v. AU., HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 16).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 468). D_4^{20} : 1,1626 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). n_D^{20} : 1,5223; $n_D^{27,56}$: 1,5271; n_D^{30} : 1,5393; n_D^{35} : 1,5503.



5-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel II. Die H 468 beschriebenen Präparate waren vermutlich Gemische mit 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 16). — B. Durch Verseifung des Nitrils (v. AU., H.). — F: 168,5—169,5° (v. AU., H.), 168° (DE DIESBACH, DOBBELMANN, *Helv.* 14 [1931], 375). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 4-Chlor-phthalsäure (v. AU., H.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{10} : 122°; D_4^{20} : 1,1628; n_D^{20} : 1,5202; $n_D^{27,56}$: 1,5248; n_D^{30} : 1,5387; n_D^{35} : 1,5473 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 3, 18).

5-Chlor-2-methyl-benzonitril $C_8H_6NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot CN$. B. Aus 4-Chlor-2-amino-toluol nach SANDMEYER (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 16 Anm. 4). — Nadeln (aus Petroläther). F: 45—46°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 6-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel III. B. Beim Behandeln einer heißen Lösung von 6-Chlor-2-methyl-benzamid mit überschüssigem Natriumnitril (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1458). — Nadeln (aus Wasser). F: 102°.

6-Chlor-2-methyl-benzamid $C_8H_9ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-methyl-benzonitril mit ca. 80 %iger Schwefelsäure auf 100—110° (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1458). — Schuppen (aus Wasser). F: 167°.

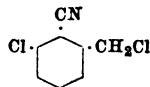
6-Chlor-2-methyl-benzonitril $C_8H_6NCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot CN$. B. Aus 6-Amino-2-methyl-benzonitril nach SANDMEYER (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1458). — Prismen (aus Petroläther). F: 82—83°. Kp_{38} : 143°.

2-Chlormethyl-benzoesäure-äthylester, 2¹-Chlor-o-toluylsäure-äthylester, 2-Carbäthoxy-benzylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von warmem Alkohol auf 2-Chlormethyl-benzoylchlorid (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1262). — Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren und siedet bei 139—143° (12 mm); bei der Destillation größerer Mengen entsteht Phthalid. Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetylaceton auf 135—160° 2-[β-β-Diacetyl-äthyl]-benzoesäure-äthylester.

2-Chlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_7OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 468). *B.* Durch Einleiten von Chlor in o-Toluychlorid bei 160—180° (vgl. H 468) (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1262). — $K_{P_{12}}$: 129—133°.

2-Chlormethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylchlorid $C_8H_6NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 468). Darstellung durch Chlorierung von o-Tolunitril (H 468) bei 120—130° unter Belichtung: BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2191. — Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Zinkstaub auf 130° 4'-Oxy-2-cyan-diphenylmethan (KONDO, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* 1924, Nr. 510, S. 2: *C.* 1927 I, 1832).

6-Chlor-2-chlormethyl-benzonitril, 3-Chlor-2-cyan-benzylchlorid $C_8H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Chlor in 6-Chlor-2-methyl-benzonitril bei 200° bis zur Aufnahme von 1 Atom (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1458). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). *F*: 96°. Reizt zu Tränen. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetessigester in Alkohol 7-Chlor-1-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester und etwas α,α-Bis-[3-chlor-2-cyan-benzyl]-acetessigester.



2-Dichlormethyl-benzoesäure, 2¹,2¹-Dichlor-o-toluylsäure, 2-Carboxy-benzylidenchlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Dichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 63° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2211). — Nadeln (aus Benzol oder Ameisensäure). *F*: 155°. In der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich in Benzol und Ameisensäure.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von durchdringendem, fruchtartigem Geruch. $K_{P_{12}}$: 172° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2211). — Bleibt bei schneller Destillation unter gewöhnlichem Druck unverändert; bei langsamer Destillation bilden sich 3-Chlor-phthalid und Äthylchlorid.

2-Dichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_5OCl_3 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Man behandelt o-Toluylsäurechlorid unter Ausschluß von Wasser bei 160—210° im Licht mit Chlor bis zur Aufnahme von 2 Atomen (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210; vgl. OTT, *B.* 55, 2123). — Prismen. *F*: 27—28° (D., P.), 29° (OTT). $K_{P_{740}}$: 267—269°; $K_{P_{22}}$: 151° (D., P.); $K_{P_{12,5}}$: 133,5—134° (OTT). — Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 63° 2-Dichlormethyl-benzoesäure (D., P.). Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser Phthalaldehydsäure (D., P., *Soc.* 121, 2211, 2214). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methanol bei 15°: OTT.

2-Dichlormethyl-benzamid $C_8H_7ONCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen. *F*: 117° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2211). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 140° oder beim Kochen mit Wasser und Pyridin.

2-Trichlormethyl-benzoesäure, 2¹,2¹,2¹-Trichlor-o-toluylsäure, 2-Carboxy-benzotrichlorid $C_8H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Trichlormethyl-benzoesäure und anderen Produkten beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff (GELISSEN, D.R.P. 480362; *C.* 1929 II, 2832; *Frdl.* 16, 373; vgl. G., HERMANS, *B.* 58, 286 Anm. 7). Beim Erwärmen von 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan mit Ameisensäure auf 45—55° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2213; vgl. OTT, *B.* 55, 2108). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 141—144° (Zers.) (D., P.).

Methylester $C_9H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid und Methanol (OTT, *B.* 55, 2124). — K_{P_1} : 125° (korr.).

Äthylester $C_{10}H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan mit Alkohol (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2213; vgl. OTT, *B.* 55, 2108). — Nicht rein erhalten. Ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. — Zersetzt sich teilweise bei der Vakuumdestillation; zerfällt beim Kochen unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von symm. Phthalylchlorid, Äthylchlorid und geringen Mengen Phthalsäureanhydrid.

2-Trichlormethyl-benzoylchlorid, „asymm. Phthalsäuretetra-chlorid“ $C_8H_4OCl_4 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 9, 808 als Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 47° beschrieben). Zur Konstitution vgl. OTT, *B.* 55, 2108. — *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Syst. Nr. 2366) beim Erwärmen von Phthalid mit Phosphorpentachlorid auf 100° (OTT, *B.* 55, 2120). Bildet sich aus 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan beim Erhitzen auf 115° oder höhere Temperaturen (OTT, *B.* 55, 2118, 2120); das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt bei 115° bei 23%, bei 220° bei ca. 65% 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid (OTT, *B.* 55, 2118, 2119). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 43° (unkorr.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform: OTT, *B.* 55, 2115. — Läßt sich in kristallisiertem Zustand unverändert aufbewahren; wird bei

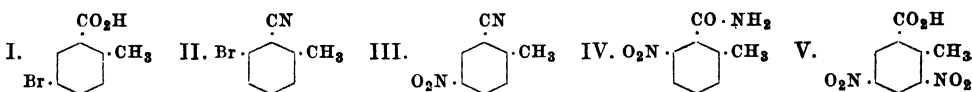
längerem Erwärmen auf 57,5° nur wenig verändert; bei mehrwöchigem Erhitzen auf 115° erfolgt teilweise Umlagerung in 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan. Geschwindigkeit der zu 2-Trichlormethylbenzoesäure-methylester führenden Reaktion mit Methanol bei 15°: OTT, *B.* 55, 2123. Setzt sich mit Anilin in Benzol-Lösung (entgegen den H 9, 808 referierten Angaben) sofort unter Bildung von 2-Trichlormethylbenzoesäure-anilid um (Unterscheidung von 1.1.3.3-Tetrachlorphthalan) (OTT, *B.* 55, 2111, 2124).

Eine von DAVIES, PERKIN (*Soc.* 121, 2212) als 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 87° (vgl. a. H 9, 808) ist als 1.1.3.3-Tetrachlorphthalan (Syst. Nr. 2366) zu formulieren (vgl. OTT, *B.* 55, 2108).

5-Brom-2-methyl-benzoesäure, 5-Brom-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Br$, Formel I (H 470 als bei 167° schmelzendes Präparat bezeichnet). F: 168,5° (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 17), 170° (KEUNING, EVENHUIS, *R.* 54 [1935], 73).

Die H 470 als bei 174—176° schmelzendes Präparat bezeichnete Substanz ist unreine 4-Brom-2-methyl-benzoesäure gewesen (KEUNING, EVENHUIS, *R.* 54 [1935], 74).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. D_{20}^{25} : 1,3923 (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). n_D^{20} : 1,5389; n_D^{25} : 1,5439; n_D^{30} : 1,5566; n_D^{35} : 1,5677.



6-Brom-2-methyl-benzonitril, 6-Brom-o-tolunitrile C_8H_7NBr , Formel II. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 3-Brom-2-amino-toluol mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 80° oder von diazotiertem 6-Amino-2-methyl-benzonitril mit Kupfer(I)-bromid in verd. Bromwasserstoffsäure (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1803). — Krystalle (aus Petroläther). F: 100°.

2-Brommethyl-benzoesäure, 2-Brom-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (E I 188). *B.* Beim Erwärmen von 2-Brommethyl-benzoylbromid mit 80%iger Ameisensäure auf 30—35° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* 125, 1315). — F: 146°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Alkohol 2-Oxymethyl-benzoesäure und Phthalid; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 76°: SH., H., SL. Gibt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure 2-Jodmethyl-benzoesäure und Phthalid; Geschwindigkeit dieser Reaktion in Eisessig bei 110°: SH., H., SL.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 188). *B.* Beim Eingießen von geschmolzenem 2-Brommethyl-benzoylbromid in Alkohol unter Eiskühlung (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2207). — Dickflüssiges Öl. Erstarrt nicht bei 0°. Riecht durchdringend, aber angenehm; reizt in der Wärme zu Tränen. — Färbt sich beim Aufbewahren gelb. Zersetzt sich beim Destillieren unter 30 mm Druck unter Bildung von Phthalid. Liefert beim Aufbewahren mit Ammoniak in Alkohol Phthalimidin. Beim Kochen mit Kaliumcyanid in Alkohol und Sättigen mit Chlorwasserstoff erhält man Homophthalsäure-diäthylester. Liefert beim Erwärmen mit Natriumcyanessigester in Alkohol β -[2-Carbäthoxy-phenyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester und ein bei 280—282° siedendes Öl.

2-Brommethyl-benzoylbromid $C_8H_7OBr_2 = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Beim Behandeln von o-Toluylsäure-chlorid mit Brom bei 185—195° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2207). — Nadeln. F: 33—34°; Kp_{32} : 170—171° (D., P.). — Gibt in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit überschüssigem Benzol 2-Benzyl-benzophenon (F: 152°), mit Benzol in Schwefelkohlenstoff Anthron (MAYER, FISCHBACH, *B.* 58, 1252).

2-Brommethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylbromid $C_8H_7NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 470). *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von 1 Mol Brom zu o-Tolunitrile bei 150° bei starker Sonnenbestrahlung (FUSON, *Am. Soc.* 48, 834). — F: 71,5—72,5°. Kp_4 : 124°. — Gibt bei der Hydrolyse mit siedender konzentrierter Salzsäure Phthalid. Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid oder Methylmagnesiumjodid in Äther 2,2'-Dicyan-dibenzyl und geringe Mengen bromhaltiger Produkte.

2-Dibrommethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylidenbromid $C_8H_5NBr_2 = CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus o-Tolunitrile und 1,7 Mol Brom im Sonnenlicht bei 180—200° (FUSON, *Am. Soc.* 48, 1096). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62—63°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Phthalaldehydsäure.

2-Jodmethyl-benzoesäure-äthylester, 2-Jod-o-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}OI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Brom-o-toluylsäure-äthylester mit Natriumjodid in Aceton (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2208). — Nadeln. F: 32,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Reizt namentlich in der Wärme zu Tränen. — Wird bei langem Aufbewahren erst gelb, dann braun.

2-Jodmethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzyljodid $C_6H_5NI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-benzylbromid oder -chlorid und Kaliumjodid in Aceton oder Alkohol (FUSON, *Am. Soc.* 48, 834; POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 426). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol) von schwachem Geruch nach Tang (P.). F: 77—78° (P.), 76,5—78,5° (F.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Äther (P.). — Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther als Hauptprodukt 2,2'-Dicyan-dibenzyl (F.).

5-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_6H_5O_2N_2$, Formel III (H 472; E I 189). *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-toluol mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 70° (TEPPEMA, *R.* 42, 43). — Darstellung durch Nitrierung von o-Tolunitril mit Salpeterschwefelsäure (E I 189): RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 58. — K_{P18} : 174—175° (T.).

6-Nitro-2-methyl-benzamid $C_6H_5O_2N_2$, Formel IV (E I 189).

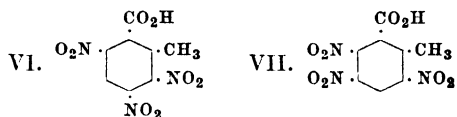
E I 189, Z. 21—20 v. u. streiche „bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak 6-Amino-2-methyl-benzoesäure“.

6-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_6H_5O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ (E I 189). F: 115° (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1458).

3,5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure, 3,5-Dinitro-o-toluylsäure $C_6H_5O_6N_2$, Formel V (H 474). Darstellung durch Nitrierung von o-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure: EDER, WIDMER, *Helv.* 6, 976. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr (vgl. H 474) bei 160° 3,5-Dinitro-phthalsäure, bei 170° 3,5-Dinitro-benzoesäure und wenig 3,5-Dinitro-phthalsäure und Pikrinsäure.

3,4,6 (oder 3,5,6)-Trinitro-2-methyl-benzoesäure, 3,4,6 (oder 3,5,6)-Trinitro-o-toluylsäure $C_6H_5O_9N_3$, Formel VI oder VII. *B.* Bei der Oxydation von 3,4,6-Trinitro-o-xylol mit Chromschwefelsäure bei 40—50° (GIUA, *G.* 52 I, 185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201°

bis 202°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. Gibt mit Alkali eine rotbraune Färbung. — $AgC_8H_4O_8N_3$. Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen.



4. 3-Methyl-benzoesäure, m-Toluylsäure $C_6H_5O_2$, s. nebenstehende Formel (H 475; E I 190). Die in der Formel angegebene Stellungenbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von m-Toluylsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Entsteht aus m-Xylol beim Belichten an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442), in geringer Menge auch beim Belichten in Gegenwart von Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 478), beim Einleiten von Sauerstoff bei 100° (STEPHENS, *Am. Soc.* 48, 1826) sowie neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxid-Anoden in Aceton + 2 n-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 77). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3-Methyl-benzylalkohol mit 1 Atom-Gew. Schwefel in Kohlendioxid-Atmosphäre auf 190—200° (SZPERL, *Roczniki Chem.* 6, 734; *C.* 1927 I, 2985). Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Oxydation von m-Toluylaldehyd an einer Bleidioxid-Anode in verd. Schwefelsäure bei 95° (F., M., *Helv.* 8, 79). Beim Leiten von m-Tolunitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 755). F: 111,7° (MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 169; *C.* 1929 II, 2152), 110° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* 1926 I, 80). Molekularwärme von fester m-Toluylsäure zwischen 25° (39,7 cal) und dem Schmelzpunkt (57,1 cal) und von flüssiger m-Toluylsäure zwischen dem Schmelzpunkt (74,6 cal) und 170°: ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1281, 1286. Schmelzwärme: 3,760 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 924,1 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 175; *C.* 1929 II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,098 g in 100 cm³ Lösung (PAUL, *Ph. Ch.* 14 [1894], 111; FÜHNER, *B.* 57, 513); bei 100°: 1,98 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Bei 14° lösen sich in je 100 g o-, m- und p-Xylol 8,63, 8,57 und 10,32 g m-Toluylsäure (CHAPAS, *C. r.* 174, 611). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* 20 [1911/12], 565. Flockende Wirkung des m-Toluat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 91,8° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 17; *C.* 1928 I, 166. Zusammensetzung des Dampfes über der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt (Flüchtigkeit mit Wasserdampf): SIDGWICK, *Soc.* 117, 401; vgl. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3144; *C.* 1928 I, 167. Adsorption an Tierkohle

aus Alkohol: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708; an Eisen(III)-hydroxyd aus Wasser: SEN, *J. phys. Chem.* 31, 526. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig m-Toluylsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOS, *B.* 56, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605.

Elektromotorische Kraft der Kette $Ag \left| \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Ag_{\text{sat}} \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H_{\text{sat}} \end{array} \right| CH_3 \cdot CO_2Na$ bei 25°: RØRDAM, *Ph. Ch.* 99, 493; *C.* 1922 III, 46.

Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 656; *C.* 1931 II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck Hexahydro-m-toluylsäure (SKITA, *A.* 431, 27). Zur Überführung in Sulfonsäuren (H 475) vgl. a. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1498; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird oberhalb 160° langsam, bei 200° rasch Kohlendioxyd abgespalten (SE., A.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHADE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 123; *C.* 1926 I, 80.

m-Toluylsäure hemmt die Wirkung der Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* 1929 I, 2543). Weitere Angaben über das pharmakologische Verhalten s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 390.

Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_6H_5O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 83° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Natriumsalz. Enantiotrop krystallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 226). Dichte und Brechungsindices wäBr. Lösungen bei 24°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Thallium(I)-salz $TlC_6H_5O_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 180° (korr.); die Schmelze ist bis 195° (korr.) krystallin-flüssig (WALTER, *B.* 59, 970).

m-Toluylsäure-methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 475; E I 190). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methyllalkoholische Lösung von m-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 171). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBrig-methyllalkoholische Kalilauge bei 30°: JONES, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 123, 2696.

m-Toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 476; E I 190). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von m-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 171). — Kp_{16} : 115° (KINDLER, *A.* 450, 19). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBrig-alkoholische Kalilauge bei 30°: CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 121, 250; durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 450, 19; *Ar.* 1929, 544.

m-Toluylsäure-[d-octyl-(2)-ester], m-Toluat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexylcarbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_{17} : 181,5—182° (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). Dichte D_4^{20} zwischen 0,9492 und 0,9059; D_4^{20} : 0,9492; D_4^{20} : 0,9059; D_4^{20} : 0,8997 (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 185). Rotationsdispersion: R., Mitarb.

m-Toluylsäure-[l-octyl-(2)-ester], m-Toluat des linksdrehenden Methyl-n-hexylcarbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. D_4^{20} : 0,9492; D_4^{20} : 0,9245; D_4^{20} : 0,8997 (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 185). α_D^{20} : —36,09° (unverdünnt; l = 10 cm). Rotationsdispersion ($\lambda = 435,8$ —589,3 m μ) zwischen 17,6° und 98,2°: R., Mitarb.

m-Toluylsäure-[4-brom-phenacyl-ester] $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erwärmen von 4- ω -Dibrom-acetophenon mit m-Toluylsäure und Soda in wäBr. Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108°. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

m-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (H 476; E I 190). *B.* Beim Kochen von m-Toluylsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 431). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2162.

m-Toluylsäure-chlorid, 3-Methyl-benzoylchlorid, m-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 477; E I 190). *Darst.* Durch allmähliches Erwärmen von 100 g m-Toluylsäure mit 75 cm³ Thionylchlorid auf 120° (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1258). — Kp_{20} : 105° (M., Po.). — Gibt beim Chlorieren je nach den Bedingungen 3-Chlormethyl-benzoylchlorid (M., Po.; TITLEY, *Soc.* 1928, 2582), 3-Dichlormethyl-benzoylchlorid (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210, 2212) oder 3-Trichlormethyl-benzoylchlorid (D., PE.). Geschwindigkeit der Hydrolyse in 50%igem wäBrigem Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524.

m-Toluylsäure-bromid, 3-Methyl-benzoylbromid, m-Toluylbromid $C_8H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Analog o-Toluylbromid (S. 319) (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 608, 610). — Kp_{22} : 136° bis 137°.

m-Toluylsäure-diäthylamid $C_{11}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C.* 1929 II, 2324; *Chem. Abstr.* 24 [1930], 94). — Kp_{10} : 160°. D_4^{20} : 0,996. Refraktion und Dispersion: *M.* Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, löslich in Wasser.

m-Toluy-l(-)-asparagin $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln von l(-)-Asparagin mit m-Toluychlorid und Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 928). — Nadeln. *F.*: 162° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +49°.

m-Toluylsäure-nitril, m-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 477; E I 191). *B.* Beim Leiten des Dampfes von Form-m-toluidid über Aluminiumoxyd bei 400° (MAILHE, *C. r.* 176, 691) oder besser über Silicagel bei 450° (I. G. Farbenind., D. R. P. 482943; *Frdl.* 16, 699). — Kp_{760} : 213° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 127, 2522); Kp_{14} : 91° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 174). D_4^i zwischen 18,5° (0,897) und 79,5° (0,936): *S.*, *W.* Oberflächenspannung bei 18,5°: 38,20, bei 47°: 35,16, bei 64,5°: 31,14, bei 86,5°: 30,88 dyn/cm (*S.*, *W.*). Parachor: *Su.*, *Soc.* 125, 1186; *Su.*, *W.* Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: *ACLY, Ph. Ch.* 135, 256.

Gibt bei der elektrolytischen Oxydation an einer Bleidioxyd-Anode in 2n-Schwefelsäure + Aceton unter Kühlung mit Wasser 3-Cyan-benzoesäure und andere Produkte (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 938). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin oder Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. Druck 3-Methyl-benzylamin und 3,3'-Dimethyl-dibenzylamin in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1999). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinosyd in Acetanhydrid und folgenden Verseifung mit siedender Salzsäure erhält man nur 3-Methyl-benzylamin (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* 49, 2912). Beim Behandeln mit Brom bei 160° entsteht 3-Brommethyl-benzonitril (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 425). Gibt beim Leiten mit Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° m-Toluylsäure (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 755). Liefert mit 1 Mol wasserfreiem Hydrazin bei 5-stdg. Kochen 3,6-Di-m-tolyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin, bei längerem Kochen 4-Amino-3,5-di-m-tolyl-1,2,4-triazol (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] 102, 141, 143). Gibt mit Thio-benzamid in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff N-Thiobenzoyl-m-tolamidin oder N-[Thio-m-toluy]-benzamidin (*S.* 327) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 288; *C.* 1928 I, 1764).

3-Trifluormethyl-benzoesäure, 3,3,3-Trifluor-m-toluylsäure $C_8H_5O_2F_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 478). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 805,9 kcal/Mol (aus den Messungen von SWARTS, *R.* 25, 423; *C.* 1906 II, 1567 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* 24, 547). — Giftwirkung auf Frösche: LEHMANN, *Ar. Pth.* 180, 250; *C.* 1928 I, 3088.

3-Chlormethyl-benzoesäure, 3-Chlor-m-toluylsäure, 3-Carboxy-benzylchlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 479). *F.*: 137,5—138,5° (OLIVIER, *R.* 42, 518). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Alkohol bei 30° und 83,1°: *O.*, *R.* 42, 518, 776.

Äthylester, 3-Carbäthoxy-benzylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von 3-Chlormethyl-benzoylchlorid mit Alkohol (MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1258; TITLEY, *Soc.* 1928, 2582). — Kp_{25} : 168—169° (T.).

3-Chlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_7OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Chlorieren von m-Toluylsäurechlorid bei 160—165° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2582; vgl. MORGAN, PORTER, *Soc.* 1926, 1258). — Kp_{20} : 149—150° (T.).

3-Chlormethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylchlorid $C_8H_7NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 479). *F.*: 67,4—67,8° (OLIVIER, *R.* 42, 518). — Liefert beim Kochen mit Natriumthiosulfat in 50%igem Alkohol das Natriumsalz der 3-Cyan-benzylthioschwefelsäure (Syst. Nr. 1072) (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 427 Anm. 1).

3-Dichlormethyl-benzoesäure, 3,3,3-Dichlor-m-toluylsäure, 3-Carboxy-benzylidenchlorid $C_8H_5O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Dichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 75° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2212). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). *F.*: 132°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Äthylester $C_{10}H_9O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gleicht dem 2-Dichlormethyl-benzoesäure-äthylester (*S.* 321) (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2212).

3-Dichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_5OCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Man chloriert m-Toluychlorid bei 160—210° unter Ausschluß von Wasser in hellem Licht bis zur Aufnahme von 2 Atomen Chlor (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210, 2212). — Nadeln. *F.*: 48—49°. Kp_{760} : 280° bis 282°. — Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 75° 3-Dichlormethyl-benzoesäure. Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser Isophthalaldehydsäure.

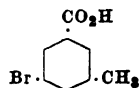
3-Trichlormethyl-benzoesäure, 3,3,3-Trichlor-m-toluylsäure, 3-Carboxy-benzotrichlorid $C_8H_3O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Trichlormethyl-benzoyl-

chlorid mit Ameisensäure auf 70—75° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214). — Blättchen. F: 142°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Ameisensäure.

Methylester $C_6H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln von angenehmem Geruch (aus Aceton + Methanol). F: 55° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2213). Sehr leicht löslich in Aceton.

3-Trichlormethyl-benzoylchlorid $C_6H_4OCl_4 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. B. Bei längerem Chlorieren von m-Toluychlorid im hellen Licht bei 160—240° unter Ausschluß von Wasser (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2212, 2213). — Öl. Kp_{754} : 287°. — Liefert bei der Verseifung mit siedender Natronlauge Isophthalsäure. Beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 70—75° erhält man 3-Trichlormethyl-benzoesäure (D., P., *Soc.* 121, 2214).

5-Brom-3-methyl-benzoesäure, 5-Brom-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 5-Brom-m-xylol mit verd. Salpetersäure (BUREŠ, MANDEL-BORGMANOVÁ, *Č. čsl. Lékár. 7*, 262; *C.* 1928 I, 1170; *Chem. Abstr.* 22, 4504). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol und in Äther, Chloroform und Benzol.



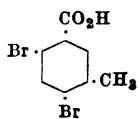
3-Brommethyl-benzoesäure, 3-Brom-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (E I 191). B. Beim Erwärmen von 3-Brommethyl-benzoylbromid mit 80%iger Ameisensäure auf 30—35° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* 125, 1315). — F: 150°. — Geschwindigkeit der Reduktion durch konstant siedende Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 110°: SH., H., SL. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 76°: SH., H., SL.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 191). B. Beim Eingießen von geschmolzenem 3-Brommethyl-benzoylbromid in Alkohol (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210). — Kp_{30} : 174—176°. Riecht säuerlich.

3-Brommethyl-benzoylbromid $C_8H_6OBr_2 = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. B. Beim Behandeln von m-Toluylsäurechlorid mit Brom bei 185—195° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210). — F: 23—25° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* 125, 1314). Kp_{22} : 167° (D., P.); Kp_{14} : 160—165° (SH., H., SL.).

3-Brommethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylbromid $C_8H_6NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Beim Behandeln von m-Tolunitril mit 2 Atomen Brom bei 160—200° (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 237; POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 425). Bei der Einw. von Natriumbromid auf 3-Chlormethyl-benzonitril in alkoh. Lösung (P.). — Prismen (aus Alkohol). F: 94—95,5° (P.), 93° (v. BR., R.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Benzol (P.).

4,6-Dibrom-3-methyl-benzoesäure, 4,6-Dibrom-m-toluylsäure $C_8H_5O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel (H 480). B. Beim Kochen von 4,6-Dibrom-m-xylol mit verd. Salpetersäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 341). — Krystalle (aus verd. Salpetersäure). F: 174°. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Wird durch Permanganat in alkal. Lösung zu 4,6-Dibrom-isophthalsäure oxydiert. Liefert beim Kochen mit Phenol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von etwas Kupferpulver 4-Brom-6-phenoxy-3-methyl-benzoesäure. — $KC_8H_5O_2Br_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

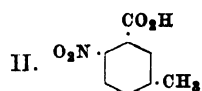
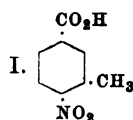


Methylester $C_9H_7O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Angenehm riechende Krystalle (aus Petroläther). F: 43° (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 342). Kp_{758} : 203—206°. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4,6-Dibrom-3-methyl-benzamid $C_8H_6ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 342). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Petroläther.

3-Jodmethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzyljodid $C_8H_6NI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Durch Kochen von 3-Chlormethyl-benzonitril mit Kaliumjodid in Alkohol (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 426). — Schwach tangartig riechende Prismen (aus Alkohol). F: 113—114°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Äther.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N$, Formel I (H 481; E I 192). B. Neben 4-Nitro-isophthalsäure und sehr wenig 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure bei der Oxydation von 4-Nitro-m-xylol mit Calciumpermanganat in siedendem Wasser (AXER, *M.* 41, 155). Bei der Oxydation von 6-Nitro-1-methyl-3-äthylbenzol mit heißer verdünnter Salpetersäure (MAILHE, *C. r.* 173, 161; *Bl.* [4] 29, 714). — F: 218,5—219° (korr.) (A.), 211° (M.). — Geht bei weiterer Oxydation mit Calciumpermanganat in 4-Nitro-isophthalsäure über (A.).



6-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N$, Formel II (H 482). B. s. im vorangehenden Artikel. — F: 133—134,5° (AXER, *M.* 41, 156). Leicht löslich in Wasser. — Gibt bei weiterer Oxydation 4-Nitro-isophthalsäure.

3-Methyl-thiobenzamid, Thio-m-toluylsäure-amid $C_8H_7NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$. Gelbe Krystalle. F: 89° (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283; C. 1928 I, 1764). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Liefert in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Äther mit m-Tolunitril N-[Thio-m-toluy]-m-tolamidin (s. u.) und reagiert analog mit Benzonitril unter Bildung der nachfolgenden Verbindung, während bei der Umsetzung mit p-Tolunitril Thio-p-toluylsäure-amid, m-Tolunitril und geringe Mengen N-[Thio-m-toluy]-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluy]-m-tolamidin (S. 337) entstehen. — $2C_8H_7NS + HgCl_2$. F: 183—186° (Zers.) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 305; C. 1928 I, 1765).

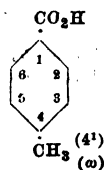
N-Thiobenzoyl-m-tolamidin oder N-[Thio-m-toluy]-benzamidin $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. B. In geringer Menge bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther auf Benzonitril und Thio-m-toluylsäure-amid oder auf m-Tolunitril und Thiobenzamid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 288; C. 1928 I, 1764). — Rotes Harz. — Liefert bei der Oxydation mit Jod 3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)-m-tolyl-1.2.4-thiodiazol. — Hydrochlorid $C_{15}H_{14}N_2S + HCl$. Orangerot. F: 135°. — Hydrobromid $C_{15}H_{14}N_2S + HBr$. Orangerote Krystalle. F: 136°. — Pikrat $C_{15}H_{14}N_2S + C_6H_5O_7N_3$. Orange gelbe Krystalle. F: 140°.

N-[Thio-m-toluy]-m-tolamidin, „m-Toluinino-isothio-m-tolamid“ $C_{16}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus m-Tolunitril und Thio-m-toluylsäure-amid bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283; C. 1928 I, 1764). — Rote Krystalle. F: 58°. — Gibt bei der Oxydation mit Jod oder Quecksilberoxyd in Alkohol 3.5-Di-m-tolyl-1.2.4-thiodiazol. Liefert bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure N-[3-Methyl-benzyl]-m-tolamidin (Syst. Nr. 1704). Mit Äthyljodid erhält man das Hydrojodid des „S-Äthyl-m-toluinino-isothio-m-tolamids“ (s. u.). — Hydrochlorid. Orangerot. F: 114° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283). — $C_{16}H_{16}N_2S + HgCl_2$. F: 110°; zersetzt sich bei 159° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 311; C. 1928 I, 1765). — $2C_{16}H_{16}N_2S + H_2PtCl_6$. F: 121° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283). — Pikrat. Orange gelbe Krystalle. F: 145° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283).

„S-Äthyl-m-toluinino-isothio-m-tolamid“ $C_{18}H_{20}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Das Hydrojodid entsteht aus N-[Thio-m-toluy]-m-tolamidin und Äthyljodid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 284; C. 1928 I, 1764). — Hellgelbes Harz. — Zersetzt sich langsam unter Bildung von Äthylmercaptan und 2.4.6-Tri-m-tolyl-1.3.5-triazin. — Hydrojodid $C_{18}H_{20}N_2S + HI$. Gelb. F: 136°.

5. 4-Methyl-benzoesäure, p-Toluylsäure $C_8H_7O_2$, s. nebenstehende Formel (H 483; E I 192). Die in der Formel angegebenestellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von p-Toluylsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — B. Beim Leiten von 4-Chlor-toluol und feuchtem Kohlenoxyd über auf Bimsstein aufgebrauchte erhitzte Metall-Katalysatoren (DIETERLE, ESCHENBACH, *Ar.* 1927, 193). Entsteht aus p-Xylol beim Belichten an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442), beim Belichten in Gegenwart von Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 83 I, 478), beim Erhitzen mit Luft in Gegenwart von Sodalösung auf 250° unter 60 Atm. Druck (F. FISCHER, D.R.P. 364442; C. 1923 II, 911; *Frdl.* 14, 439) sowie in geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation in 0,5 n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 70° (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* 9, 1098). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Cymol mit Luft und Sodalösung auf 210° unter Druck (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 329; C. 1921 I, 537), beim Behandeln von p-Cymol mit Salpeterschwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen (HALSE, DEDICHER, ASCHAN, zit. bei ALFTHAN, *B.* 58, 83, 84) und bei der Oxydation von p-Cymol mit Chromschwefelsäure bei 100° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 729). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4-Methyl-benzylalkohol mit Schwefel in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 190—200° (SZPERL, *Roczniki Chem.* 6, 736; C. 1927 I, 2985). Beim Kochen von Trichlormethyl-p-tolyl-keton mit verd. Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 319). Beim Leiten von p-Tolunitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 755). Neben Hydroterephthalsäuren bei der Reduktion von Terephthalsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung, besonders bei pH 9—9,8 (WILLSTÄTER, SEITZ, BUMM, *B.* 61, 884, 886; vgl. BAEYER, *A.* 245 [1888], 143). — Darstellung durch Kochen von p-Cymol mit verd. Salpetersäure (H 483): TULEY, MARVEL, *Org. Synth.* 27 [1947], 86.

F: 179,6° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286). Molekularwärme der festen p-Toluylsäure zwischen 25° (39,3 cal) und dem Schmelzpunkt (62,7 cal) und der flüssigen p-Toluylsäure zwischen dem Schmelzpunkt (76,8 cal) und 225°: A., L., J., *Am. Soc.* 48, 1281, 1286.



Schmelzwärme: 5,430 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 923,2 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHELEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 177; C. 1929 II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0345 g in 100 cm³ Lösung (PAUL, *Ph. Ch.* 14 [1894], 111; FÜHNER, *B.* 57, 513); bei 100°: 1,16 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Bei 14° lösen sich in je 100 g o-, m- und p-Xylol 1,05, 0,91 und 1,47 g p-Toluylsäure (CHAPAS, *C. r.* 174, 611). Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1961, 1973; zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖSEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* 20 [1911/12], 565. Flockende Wirkung des p-Toluat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERMANN, *Helv.* 9, 786. Schmelzdiagramm des Systems mit 4-Nitro-benzoesäure: JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* 32, 602. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: ca. 142° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 17; C. 1928 I, 166. Zusammensetzung des Dampfes über der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt (Flüchtigkeit mit Wasserdampf): SIDGWICK, *Soc.* 117, 401; vgl. a. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3144; C. 1928 I, 167. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig p-Toluylsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag \left[\begin{array}{l} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Ag_{\text{fett}} \cdot CH_3 \cdot CO_2Na \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H_{\text{fett}} \cdot CH_3 \cdot CO_2H \end{array} \right] H_2$ bei 25°: RØRDAM, *Ph. Ch.* 99, 493; *Medd. Danske Vid. Selsk.* 3, 22; C. 1922 III, 46.

Zur Bildung von Terephthalsäure bei der anodischen Oxydation (H 483) vgl. FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 934; ALLMAND, PUTTICK, *Trans. Faraday Soc.* 23, 641; C. 1928 I, 805. Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GREGORYEWA, *Ж.* 61, 656; C. 1931 II, 428. p-Toluylsäure liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Überdruck cis- und trans-Hexahydro-p-toluylsäure (SKITA, A. 431, 25). Bei der Einw. von Magnesiumpulver und Jod in Äther + Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht hauptsächlich 4,4'-Dimethylbenzil (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2766). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (50% SO₃) auf 170—180° und Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 250—270° 3,5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (ASAHINA, ASANO, *B.* 66 [1933], 687; CHARLESWORTH, ROBINSON, *Soc.* 1934, 1531; vgl. a. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1498). Beim Erhitzen von p-Toluylsäure mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 250—260° und Verschmelzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd bei 210—220° erhält man nach CHARLESWORTH, ROBINSON (*Soc.* 1934, 1531) 3-Oxy-benzoesäure, nach MITTER, GUPTA (*J. indian chem. Soc.* 5 [1928], 26) eine Verbindung vom Schmelzpunkt 176°. p-Toluylsäure liefert beim Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid p-Toluyllchlorid (SCHLENK, BERGMANN, A. 464, 32; MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2208); beim Aufbewahren mit 1/2 Mol Thionylchlorid in kaltem Pyridin erhält man p-Toluylsäure-anhydrid (BARNETT, COOK, *Chem. N.* 129, 191; C. 1924 II, 2143). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BRIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104, 123; C. 1926 I, 80.

p-Toluylsäure hemmt die Wirkung der Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, C. 1929 I, 2543). Weitere Angaben über das pharmakologische Verhalten bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 391.

Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_6H_5O_2$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 128° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Natriumsalz $NaC_6H_5O_2$. Dichte und Brechungsindizes wäßr. Lösungen bei 24°: DE GARCIA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Thallium (I)-salz. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 317° (korr.) (WALTER, *B.* 59, 970).

Funktionelle Derivate der p-Toluylsäure.

p-Toluylsäure-methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 484; E I 193). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von p-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 171).

p-Toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 484; E I 193). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von p-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 171). — Kp: 231—232° (MAYER, SCHULZE, *B.* 58, 1469); Kp₁₅: 116° (KINDLER, A. 450, 19). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Alkalilaugen bei 30°: CASHMORE, McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 121, 250; K., A. 450, 19; *Ar.* 1929, 543; bei 45°: MCC., SC., SETTLE, *Soc.* 121, 2315. Liefert mit Äthylamin beim

Überleiten über Aluminiumoxyd bei 440—450° p-Toluylsäure-äthylamid, bei 500° p-Tolunitril (MAILHE, *C. r.* 170, 814; *A. ch.* [9] 18, 225).

p-Toluylsäure-[d-octyl-(2)-ester], p-Toluat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. K_{p10} : 184° (RULE, *Soc.* 1928, 183).

p-Toluylsäure-[l-octyl-(2)-ester], p-Toluat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. D^{20}_D : 0,9492; $D^{20}_{D^{25}}$: 0,9264; $D^{20}_{D^{25}}$: 0,9025 (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 185). α^{25}_D : -39,45° (l = 10 cm); Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 21,8° und 98,7° und 435,8—589,3 m μ : R., Mitarb.

p-Toluylsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 484; E I 193). B. Bei kurzem Erwärmen von p-Toluylsäure-anhydrid mit wäßr. Phenol-Lösung und 10%iger Natronlauge auf 95° (AUTENRIETH, THOMAE, B. 57, 1005).

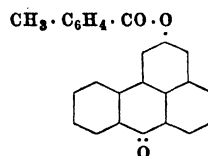
p-Toluylsäure-p-tolyvester $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus p-Toluylsäure-anhydrid und p-Kresol bei kurzem Aufkochen oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf 95° (AUTENRIETH, THOMAE, B. 57, 436, 1005). — Tafeln (aus Alkohol). F: 91—92°.

p-Toluylsäure- β -naphthylester, Tolu- β -naphthol $C_{18}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 137° (ÖSTLING, *C.* 1921 I, 620). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

Resorcin-bis-[4-methyl-benzoat], Resorcin-di-p-toluat $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_4$. B. Analog p-Toluylsäure-phenylester (s. o.) (AUTENRIETH, THOMAE, B. 57, 1005). — Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°.

o-Toluylsäure-[4-brom-phenacylester] $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. B. Durch Erwärmen von p-Toluylsäure mit 4- ω -Dibrom-acetophenon und Soda in verd. Alkohol (JUDEFIND, RED, *Am. Soc.* 42, 1050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153°. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

Bz 2-p-Toluyloxy-benzanthron $C_{25}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von Bz 2-Oxy-benzanthron (E II 8, 243) mit p-Toluyloxychlorid auf 160° (I. G. Farbenind., D.R.P. 455955; *Frdd.* 16, 1407). — Gelbbraune Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 212—213°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe und brauner Fluorescenz. — Liefert beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid und Natriumchlorid bei 220—240° 1-Oxy-5''-methyl-[dibenzo-1'2':3,4;1'',2'':8,9-pyren-chinon-(5,10)] (E II 8, 430).



p-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (H 485; E I 193). B. Entsteht aus p-Toluylsäure beim Aufbewahren mit $\frac{1}{2}$ Mol Thionylchlorid in eiskaltem Pyridin (BARNETT, COOK, *Chem. N.* 129, 191; *C.* 1924 II, 2143), beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, B. 57, 432) und bei der Einw. von Acetylchlorid oder von 4-Brombenzoylchlorid auf das Natriumsalz (AU., TH., B. 57, 434). — F: 98° (AU., TH.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2162.

p-Toluylsäure-chlorid, 4-Methyl-benzoylchlorid, p-Toluyloxychlorid $C_8H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 486; E I 193). Darstellung aus p-Toluylsäure durch Kochen mit Thionylchlorid: SCHLENK, BERGMANN, A. 464, 32; MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2208; durch Behandlung mit Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid: GASTALDI, *G.* 51 II, 301 Anm. 1. — Kp: 214—218° (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* 47, 1120 Anm. 32); K_{p300} : 182—185° (M. MEYER, *Chem. N.* 124 [1922], 377); K_{p35} : 125° (MO., C.); K_{p10} : 101—102° (SCH., B.). — Liefert beim Chlorieren je nach den Bedingungen 4-Dichlormethyl-benzoyloxychlorid oder 4-Trichlormethyl-benzoyloxychlorid (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210, 2212, 2214). Gibt beim Behandeln mit 2 Atomen Brom bei 185—190° 4-Brommethyl-benzoyloxychlorid, 4-Brommethyl-benzoylbromid und ein Gemisch von 4-Dibrommethyl-benzoyloxychlorid und -bromid (?), das sich mit Alkohol zu 4-Dibrommethyl-benzoesäure-äthylester umsetzt (TITTLE, *Soc.* 1928, 2581). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665; mit Isopropylalkohol bei 25°: N., GREGORY, *Am. Soc.* 50, 1814.

p-Toluylsäure-bromid, 4-Methyl-benzoylbromid, p-Toluylbromid $C_8H_7OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. B. Analog o-Toluylbromid (S. 319) (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609). — K_{p45} : 145—149°.

p-Toluylsäure-amid, 4-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 486; E I 193). B. Bei 12-stdg. Aufbewahren einer Lösung von p-Tolunitril in konz. Schwefelsäure (SKITA, A. 481, 24). — F: 180°¹⁾. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 50° das Amid der flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure (S. 12).

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt unterscheidet sich erheblich von den im Hauptwerk und Ergänzungswerk I und auch von den nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] angegebenen Schmelzpunkten des p-Toluylsäure-amids, zeigt jedoch Ähnlichkeit mit dem der p-Toluylsäure.

p-Toluylsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 487). *B.* Aus p-Toluylsäure-äthylester und Äthylamin beim Überleiten über Aluminiumoxyd bei 440—450° (MAILHE, *C. r.* 170, 814; *A. ch.* [9] 18, 225).

p-Toluylsäure-diäthylamid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluylsäurechlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C.* 1929 II, 2324; *Chem. Abstr.* 24 [1930], 94). — *F.*: 54°. *Kp.*₁₇: 163°. *D.*₄²⁰: 0,990 (unterkühlt). Refraktion und Dispersion: *M.* Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin.

p-Toluyyl-1(—)-asparagin $C_{13}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln von 1(—)-Asparagin mit p-Toluychlorid und Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 928). — *Nadeln.* *F.*: 192° (Zers.). [*M*]_D²⁰: +43,2°.

4-Methyl-benziminomethyläther, p-Toliminomethyläther $C_8H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ (H 488). Geht bei jahrelangem Aufbewahren unter Luftabschluß in 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin (Syst. Nr. 3818) über (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* 44, 1343).

p-Toluylsäurenitril, p-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 489; E I 194). *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine mit Aluminiumchlorid versetzte Lösung von Toluol in Schwefelkohlenstoff (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 266). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Brom-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid, Pyridin und wenig Wasser im Rohr auf 220—250° und Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2234). Beim Überleiten von p-Toluylsäure-äthylester und Äthylamin über Aluminiumoxyd bei 500° (MAILHE, *C. r.* 170, 814; *A. ch.* [9] 18, 225). Durch Umsetzung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Kaliumnickel(I)-cyanid-Lösung (KORCZYNSKI, MROZINSKI, VIELAU, *C. r.* 171, 183; KO., FANDRICH, *C. r.* 188, 422).

F.: 29° (kor.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 127, 2522). Rhythmische Krystallisation beim Erstarren der Schmelze: SCHUBERT, *Koll.-Z.* 35, 219; *C.* 1925 I, 941. *D.*₄ zwischen 43° (0,971) und 93,5° (0,931); *Su.*, *W.* Oberflächenspannung bei 51,5°: 34,32, bei 67,5°: 32,67, bei 82,5°: 31,05, bei 96°: 29,84 dyn/cm (*Su.*, *W.*). Parachor: *Su.*, *Soc.* 125, 1186; *Su.*, *W.* Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: ACLEY, *Ph. Ch.* 185, 257. Schmelzdiagramm des Systems mit Berylliumchlorid s. u. p-Tolunitril hemmt die Autoxydation von Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCH, *C. r.* 183, 688).

Verändert sich nicht bei jahrelangem Aufbewahren (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* 44, 1342). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxid-Anoden in 2-n-Schwefelsäure + Aceton unter Kühlung mit Wasser 4-Cyan-benzoesäure und geringe Mengen Terephthalsäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 933). p-Tolunitril gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in absol. Alkohol oder Äther bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methyl-benzylamin und [4-Methyl-benzyliden]-[4-methyl-benzyl]-amin (MIGNONAC, *C. r.* 171, 116); in Gegenwart von Nickel in Dekalin oder Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1999) oder in Gegenwart von Platinoxid in Alkohol oder Eisessig (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* 47, 3055) bilden sich je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 4-Methyl-benzylamin und 4.4'-Dimethyl-dibenzylamin. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Acetanhydrid erhält man Acetyl-4-methyl-benzylamin (C., J.). p-Tolunitril liefert bei der Einw. von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts p-Toluylaldehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1877; SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* 1927, 3103).

Beim Einleiten von Chlor in p-Tolunitril (vgl. H 489) erhält man neben 4-Cyan-benzylchlorid mit der Temperatur zunehmende Mengen 4-Cyan-benzylidenchlorid (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2190). Beim Leiten von p-Tolunitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° bildet sich p-Toluylsäure (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 755). Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung unter 1,75 Atm. Druck bei 60,6°: KINDLER, *A.* 450, 12; *Ar.* 1929, 547. Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin 3.6-Di-p-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (MÜLLER, HERDEGEN, *J. pr.* [2] 102, 140).

Beim Behandeln von p-Tolunitril mit Thiobenzamid und Chlorwasserstoff in Äther erhält man Thio-p-toluylsäure-amid, Benzonitril und wenig N-Thiobenzoyl-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluy]-benzamidin (S. 336) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 279, 286; *C.* 1928 I, 1764); p-Tolunitril reagiert analog mit Thio-m-toluylsäure-amid unter Bildung von Thio-p-toluylsäure-amid, m-Tolunitril und geringen Mengen N-[Thio-m-toluy]-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluy]-m-tolamidin (S. 337) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 288; *C.* 1928 I, 1764), während man bei der Umsetzung mit Thio-p-toluylsäure-amid geringe Mengen N-[Thio-p-toluy]-p-tolamidin erhält (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282; *C.* 1928 I, 1764).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 392.

Verbindung mit Kupfer(I)-chlorid. Krystalle (MAILHE, *C. r.* 170, 814; *A. ch.* [9] 18, 225). — Verbindung mit Berylliumchlorid $2C_8H_7N + BeCl_2$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin (FRICKE, RODE, *Z. anorg. Ch.* 152, 354). Wird durch Wasser langsam zersetzt. — Das Schmelzdiagramm des Systems p-Tolunitril-Beryllium-

chlorid läßt auf die Existenz von Verbindungen aus Berylliumchlorid und 3, 4, 5 und 7 Mol p-Tolunitril schließen (F., R., *Z. anorg. Ch.* 163, 37).

4-Methyl-benzamidin, p-Tolamidin $C_6H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot NH_2$ (H 489; E I 194). *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus p-Tolunitril und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (CORNELL, *Am. Soc.* 50, 3315). Beim Kochen von 3-p-Tolyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) (Syst. Nr. 4548) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* 53, 821). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung N-Chlor-p-tolamidin (ROBIN, *C. r.* 177, 1306), mit Natriumhypodit-Lösung N-Jod-p-tolamidin (R., *A. ch.* [9] 16, 138). Bei der Umsetzung mit Diäthylaloxalat in Wasser, mit Oxalylchlorid oder mit Oxamidsäureäthylester in Äther erhält man 4.5-Dioxo-2-p-tolyl- Δ^1 -imidazolin (Syst. Nr. 3592) (MITTER, SINHA, *J. indian chem. Soc.* 3, 403; C. 1927 I, 1470). Gibt in Natriumäthylat-Lösung mit Äthoxymethylenmalonsäure-diäthylester 2-p-Tolyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylester (M., BARDHAN, *Soc.* 123, 2183), mit Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester 2-p-Tolyl-5-cyan-pyrimidon-(4) (Syst. Nr. 3696) (M., PALIT, *J. indian chem. Soc.* 2, 63; C. 1926 I, 118). — Kaliumsalz $KC_6H_9N_2$. Krystalle. Löslich in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (CORNELL, *Am. Soc.* 50, 3315). — Carbonat $C_6H_{10}N_2 + H_2CO_3$. Blättchen. F: 127—128° (Zers.) (P., Z.-L.). An der Luft beständig. — Pikrat $C_6H_{10}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 224—225° (Zers.) (P., Z.-L.).

N-Thio-benzoyl-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluy]-benzamidin $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(NH) \cdot C_6H_5$ s. S. 336.

N-[Thio-m-toluy]-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluy]-m-tolamidin $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. S. 337.

N-Chlor-p-tolamidin $C_6H_9N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot NHCl$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf p-Tolamidin (ROBIN, *C. r.* 177, 1306). — F: 96°.

N-Jod-p-tolamidin $C_6H_9N_2I = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot NHI$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolamidin mit Jod und Natronlauge (ROBIN, *A. ch.* [9] 16, 138). — Hellgelb. F: 134—135° (Zers.). Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Alkohol und Äther unter Bildung von Jodoform zersetzt.

4-Methyl-benzhydroximsäurechlorid $C_8H_9ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von α -p-Toluyldoxim mit Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* 451, 169). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

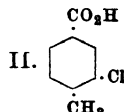
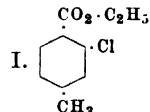
p-Toluylsäure-hydrazid, p-Toluyldiazin $C_8H_9ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 494; E I 195). *B.* Aus p-Toluylsäure-anhydrid und 50%igem Hydrazinhydrat bei 0° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 436). — Prismen (aus Ligroin). F: 116° (Au., Th.). — Liefert beim Eintragen in eine Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in 10 Mol Ammoniak N.N'-Di-p-toluyldiazin und p-Toluylaldehyd (KALB, GROSS, *B.* 59, 732).

N-Benzoyl-N'-p-toluyldiazin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyldiazin und p-Toluyldiazin in siedendem Benzol (GILBERT, *Am. Soc.* 49, 289). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220—221° (korr.). — Liefert bei 5 Min. langem Erhitzen auf 450° Anilin und p-Toluidin, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 350° 2-Phenyl-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol.

N.N'-Di-p-toluyldiazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH]_2$ (H 494). *B.* Aus p-Toluylsäure-anhydrid und unverdünntem Hydrazinhydrat bei 0° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 436). Neben p-Toluylaldehyd beim Eintragen von p-Toluyldiazin in eine Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in 10 Mol Ammoniak (KALB, GROSS, *B.* 59, 732). — F: 253—254° (Au., Th.). Ziemlich schwer löslich in Benzol und Chloroform (Au., Th.).

Substitutionsprodukte der p-Toluylsäure.

2-Chlor-4-methyl-benzoesäure-äthylester, 2-Chlor-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl$, Formel I. D_4^{20} : 1,1591 (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). n_D^{20} : 1,5197; n_D^{25} : 1,5244; n_D^{30} : 1,5363; n_D^{35} : 1,5468.



3-Chlor-4-methyl-benzoesäure, 3-Chlor-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel II (H 498). *B.* Bei der Oxydation von 2-Chlor-1-methyl-4-chlormethyl-benzol mit Permanganat (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* 117, 524). — F: 195—197°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 498). K_p : 129—130° (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 17). D_4^{20} : 1,1658. n_D^{20} : 1,5206; n_D^{25} : 1,5253; n_D^{30} : 1,5374; n_D^{35} : 1,5480.

4-Chlormethyl-benzoesäure, 4'-Chlor-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzylchlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 498; E I 195). *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Chlormethyl-benzonitril mit 50%iger Schwefelsäure auf 110—120° (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2191). Bei 10-stdg. Erwärmen von 4-Chlormethyl-benzonitril oder 4-Brommethyl-benzonitril mit

konz. Salzsäure auf dem Dampfbad (CASE, *Am. Soc.* 47, 3004). — F: 202,5—203° (OLIVIER, *R.* 42, 517), 201—202° (C.), 199—200° (B., H.). — Gibt beim Kochen mit Wasser bis zur Lösung 4-Oxymethyl-benzoesäure (C.); bei kurzem Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes entstehen 4-Chlormethyl-benzoesäure-[4-carboxy-benzylester] (Syst. Nr. 1072) und geringere Mengen 4-Oxymethyl-benzoesäure (B., H.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Alkohol bei 30° und 83,1°: O., *R.* 42, 517, 776.

Äthylester, 4-Carbäthoxy-benzylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 498). Gibt in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfid 4-Carbäthoxy-benzylmercaptan und wenig 4,4'-Dicarbäthoxy-dibenzylsulfid, mit Natriumsulfid nur die letztgenannte Verbindung (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2552).

4-Chlormethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylchlorid $C_8H_7NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 498; E I 195). Die Darstellung durch Chlorierung von p-Tolunitril nach MELLINGHOFF (*B.* 22 [1889], 3208; vgl. H 498 im Artikel 4-Chlormethyl-benzoesäure) erfolgt vorteilhafter bei 120—130° unter Belichtung (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2190; vgl. a. BLICKE, LILLENFELD, *Am. Soc.* 65 [1943], 2282). — Liefert beim Erhitzen mit Kupfer(II)-nitrat-Lösung im Rohr auf 105—110° 4-Cyan-benzaldehyd und 4-Cyan-benzoesäure (FICHTER, LAPIN, *Helv.* 12, 993). Gibt beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid in siedendem Alkohol in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre 4,4'-Dicyan-dibenzylsulfid und wenig 4-Cyan-benzylmercaptan (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2552). Beim Kochen mit Natriumthiosulfat in 50%igem Alkohol erhält man das Natriumsalz der 4-Cyan-benzylthioschwefelsäure (Syst. Nr. 1072) (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 426).

4-Dichlormethyl-benzoesäure, 4,4'-Dichlor-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzylidenchlorid $C_8H_5O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Dichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 70—75° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2211, 2212). — Nadeln (aus Ameisensäure), Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 151—158°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ameisensäure.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen von schwachem, angenehmem Geruch. F: 45—46° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2211, 2212).

4-Dichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_5OCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (E I 195). *B.* Durch Chlorierung von p-Toluylchlorid unter Ausschluß von Wasser bei 160—210° im hellen Licht bis zur Aufnahme von 2 Atomen Chlor (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210, 2212). — Nadeln. F: 44—45°. Kp₇₄₅: 285—286°. — Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 70—75° 4-Dichlormethyl-benzoesäure. Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser Terephthalaldehydsäure.

4-Dichlormethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylidenchlorid $C_8H_7NCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 499; E I 195). *B.* Neben 4-Cyan-benzylchlorid beim Einleiten von Chlor in p-Tolunitril bei ca. 210° (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2191).

4-Trichlormethyl-benzoesäure, 4,4',4'-Trichlor-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzotrichlorid $C_8H_3O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Trichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 80—85° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214). Beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform (GELISSEN, D. R. P. 480362; *C.* 1929 II, 2832; *Frdl.* 16, 373; vgl. BOESEKEN, G., *R.* 48, 870; G., HERMANS, *B.* 58, 286 Anm. 7). — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 196—197° (D., P.), 194—195° (B., G.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Ameisensäure (D., P.), löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B., G.). — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoff ab (B., G.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Terephthalsäure (B., G.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid entsteht 4,4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1911) (G.).

Methylester $C_8H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Angenehm fruchtartig riechende Tafeln (aus verd. Methanol). F: 55° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214).

Äthylester $C_{10}H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Schwach fruchtartig riechende Tafeln. F: 57° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214).

4-Trichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_3OCl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Bei längerem Einleiten von Chlor in p-Toluylchlorid im hellen Licht unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 160—240° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2212, 2214). — Öl. Kp₇₄₅: 296° (Zers.). — Liefert mit Ameisensäure bei 80—85° 4-Trichlormethyl-benzoesäure, beim Kochen Terephthalsäure (D., P., *Soc.* 121, 2206, 2214).

4-Trichlormethyl-benzamid $C_8H_6ONCl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 180° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214).

2-Brom-4-methyl-benzoesäure, 2-Brom-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Br$, Formel I (H 499). Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 150° , 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure (LINDEMANN, PABST, A. 462, 40).

2-Brom-4-methyl-benzonitril $C_8H_6NBr = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot CN$ (H 499; E I 195). B. Durch Eintragen von diazotiertem 3-Brom-4-amino-toluol in Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung unter Einleiten von Wasserdampf (LINDEMANN, PABST, A. 462, 39; vgl. CLAUS, KUNATH, J. pr. [2] 89 [1889], 486). — F: 52° . — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-benzonitril.

3-Brom-4-methyl-benzoesäure-äthylester, 3-Brom-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br$, Formel II. D_{15}^{25} : 1,3953 (v. AUWERS, HARRIS, Ph. Ch. [A] 143, 18). $n_D^{15,9}$: 1,5414; $n_D^{15,9}_{587,56}$: 1,5465; $n_D^{15,9}$: 1,5594; $n_D^{15,9}$: 1,5709.



4-Brommethyl-benzoesäure, 4'-Brom-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (E I 195). B. Beim Erwärmen von 4-Brommethyl-benzoylbromid mit 80%iger Ameisensäure auf $30-35^\circ$ (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, Soc. 125, 1315). Beim Kochen von 4-Cyan-benzylbromid mit konstant siedender Bromwasserstoffsäure (CASE, Am. Soc. 47, 3004). — Geschwindigkeit der Reduktion durch konstant siedende Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 110° : SH., H., SL. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäbr. Alkohol bei 76° : SH., H., SL.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von 4-Brommethyl-benzoylchlorid oder -bromid mit Alkohol (TITLEY, Soc. 1928, 2581). — Nadeln. F: $35-36^\circ$. Kp_{18} : 165° .

4-Brommethyl-benzoylchlorid $C_8H_6OClBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (E I 195). B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von p-Tolylchlorid mit 2 Atomen Brom bei $185-190^\circ$ (TITLEY, Soc. 1928, 2581). — Kp_{20} : $155-156^\circ$.

4-Brommethyl-benzoylbromid $C_8H_6OBr_2 = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von 2 Atomen Brom auf p-Tolylchlorid bei $185-190^\circ$ (TITLEY, Soc. 1928, 2581; vgl. SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, Soc. 125, 1314). — F: 56° ; Kp_{20} : 170° bis 171° (Tr.).

4-Brommethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylbromid $C_8H_6NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 499). B. Durch Bromierung von p-Tolunitril bei 180° im Licht (CASE, Am. Soc. 47, 1144). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Chlormethyl-benzoesäure, beim Kochen mit konstant siedender Bromwasserstoffsäure 4-Brommethyl-benzoesäure (CASE, Am. Soc. 47, 3004).

2.5-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_5O_2Br_2$, Formel III (H 500). B. Beim Kochen von 2.5-Dibrom-p-xylol mit verd. Salpetersäure (ECKERT, SEIDEL, J. pr. [2] 102, 358).

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 2.6-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_5O_2Br_2$, Formel IV (H 500). B. Beim Behandeln von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzamid in 90%iger Schwefelsäure mit wäbr. Natriumnitrit-Lösung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser (BUNING, R. 40, 345). — F: 186° . Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_9O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoylchlorid mit Natriummethylat-Lösung (BUNING, R. 40, 350). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 48° .

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoylchlorid $C_8H_5OClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot COCl$. B. Aus 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure und Phosphorpentachlorid in der Wärme (BUNING, R. 40, 346). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46° .

2.6-Dibrom-4-methyl-benzamid $C_8H_7ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 500). B. Beim Erhitzen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzonitril mit ca. 68%iger Schwefelsäure (BUNING, R. 40, 343). — Blättchen (aus Petroläther), F: 149° ; Krystalle mit $5C_6H_6$ (aus Benzol bei Zimmer-temperatur). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung 3.5-Dibrom-4-amino-toluol.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzonitril $C_8H_5NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CN$ (H 500). B. Durch Eintragen eines Gemisches aus 3.5-Dibrom-4-amino-toluol und Kaliumpyrosulfat in Salpetersäure (D: 1,40), Verdünnen mit Wasser und Umsetzung mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung auf dem Wasserbad (BUNING, R. 40, 343). — Krystalle (aus Benzol). F: 154° .

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-hydrazid $C_8H_8ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoylchlorid in Äther und Hydrazinhydrat-Lösung (BUNING, *R.* 40, 347). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 173°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Natriumnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig 3.5-Dibrom-4-amino-toluol.

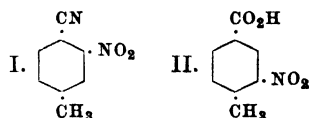
2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-isopropylidenhydrazid $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-hydrazid mit Aceton (BUNING, *R.* 40, 352). — Blättchen. *F*: 239°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure- α -phenäthylidenhydrazid $C_{16}H_{14}ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-hydrazid mit Acetophenon in Alkohol (BUNING, *R.* 40, 352). — Blättchen. *F*: 192°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

4-Dibrommethyl-benzoesäure-äthylester, 4.4'-Dibrom-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluylsäurechlorid mit Brom auf 185—190° und Behandeln der hochsiedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit Alkohol (TITLEY, *Soc.* 1928, 2581). — Prismen. *F*: 103°.

4-Jodmethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzyljodid $C_8H_8NI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 501). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid wurden keine definierten Produkte erhalten (FUSON, *Am. Soc.* 48, 833).

2-Nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2$, Formel I (H 501). Zur Bildung aus diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol (H 501 im Artikel 2-Nitro-4-methyl-benzoesäure) vgl. MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2557. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei 55—60° 2-Amino-4-methyl-benzonitril; oberhalb 60° erhält man beträchtliche Mengen 2-Amino-4-methyl-benzamid.



3-Nitro-4-methyl-benzoesäure, 3-Nitro-p-toluylsäure $C_8H_7O_4N$, Formel II (H 502; E I 196). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen von p-Cymol (vgl. H 502) mit Salpeterschwefelsäure auf 50—70° (HÄLSE, DEDICHEN, zit. bei ALFTHAN, *B.* 53, 83). — Darstellung durch Nitrierung von p-Toluylsäure (H 502): KERMACK, *Soc.* 125, 2827; KING, MURCH, *Soc.* 127, 2639; durch Hydrolyse des Nitrils (H 502) mit 62%iger Schwefelsäure: SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1392. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfarstof-A.S., D.R.P. 340124; *C.* 1921 IV, 961; *Frdl.* 13, 573.

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 502; E I 196). *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit methylalkoholischer Salzsäure (PFEIFFER, *J. pr.* [2] 109, 212; PF., ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 173). — *F*: 49—50° (PF., E., A.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 502). Gibt mit Oxalsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung bei 37° 2-Nitro-4-carbäthoxy-phenylbrenztraubensäure-äthylester (KERMACK, *Soc.* 125, 2287).

β -Diäthylamino-äthylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Umsetzung von β -Diäthylamino-äthylalkohol mit 3-Nitro-4-methyl-benzoylchlorid in Äther (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1394). — Öl. — Hydrochlorid $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). *F*: 152—153° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Toluol.

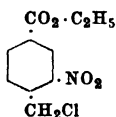
3-Nitro-4-methyl-benzoylchlorid $C_8H_7O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-p-toluylsäure mit Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1393; KING, MURCH, *Soc.* 127, 2639; WEIL, *Roczniki Chem.* 6, 762; *C.* 1927 I, 3001) oder in Benzol (CHARDONNENS, *Helv.* 12, 654). — Nadeln. *F*: 20—21° (korr.) (K., M.), 17° (W.). Kp_{36} : 185°; Kp_{30} : 181° (S., J.); Kp_{16} : 167—168° (korr.) (K., M.); Kp_2 : 139—140° (BAUER, BECKER, *C.* 1929 I, 2970).

3-Nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ (H 503; E I 196). *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl- β -benzaloxim (E II 7, 231) bei der Einw. von Acetanhydrid und Sodalösung (BRADY, COSSON, ROPER, *Soc.* 127, 2432). Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol mit Kupfer(I)-cyanid (REICH, LENZ, *Helv.* 8, 146). — Darstellung durch Nitrierung von p-Tolunitril (H 502 im Artikel 3-Nitro-p-toluylsäure; E I 196): KERMACK, *Soc.* 125, 2288; SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1392. — *F*: 107—108° (K.). Kp_{12} : 171° (S., J.). — Gibt mit Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung bei 40° 2-Nitro-4-cyan-phenylbrenztraubensäure-äthylester (K.).

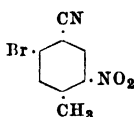
3-Nitro-4-chlormethyl-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_4NCl$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-chlormethyl-benzonitril (H 504) mit absol. Alkohol und Schwefelsäure (CASE, *Am. Soc.* 47, 3006). — Gelbes Öl. K_p : 170—174°.

6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2Br$, Formel II (H 505; E I 196). Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad 5-Nitro-2-hydrazino-4-methyl-benzonitril (BORSCHKE, *B.* 54, 667).

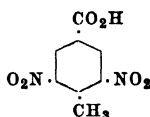
3,5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure, 3,5-Dinitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2$, Formel III (H 506; E I 196). *B.* Beim Kochen von 2,6-Dinitro-p-cymol mit rauchender Salpetersäure (WHEELER, HARRIS, *Am. Soc.* 49, 497). Beim Erwärmen von 4-Methyl-acetophenon mit Salpeterschwefelsäure auf 60—70° (ALFTHAN, *B.* 53, 81). — F: 160° (WH., H.; CHARDONNENS, *Helv.* 12, 656). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestof-A. S., D. R. P. 340124; C. 1921 IV, 961; *Frdl.* 13, 573.



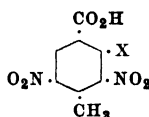
I.



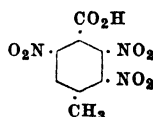
II.



III.



IV.



V.

2-Chlor-3,5-dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Chlor-3,5-dinitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Cl$, Formel IV (X = Cl) (H 506). Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure (H 506) vgl. LINDEMANN, PABST, *A.* 462, 40, 42.

Chlorid $C_8H_4O_5N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 in siedendem Benzol (LINDEMANN, PABST, *A.* 462, 42). — Krystalle (aus Benzin). F: 106°.

Azid $C_8H_4O_5N_3Cl = CH_3 \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumazid in wäbr. Aceton (LINDEMANN, *Helv.* 11, 1028; L., PABST, *A.* 462, 42). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 97° (Zers.) (L., P.). — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure auf dem Wasserbad 3-Chlor-2,6-dinitro-4-amino-toluol (L.; L., P.).

2-Brom-3,5-dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Brom-3,5-dinitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Br$, Formel IV (X = Br). *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-4-methyl-benzoesäure mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure auf 150° (LINDEMANN, PABST, *A.* 462, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°.

Äthylester $C_{10}H_9O_6N_2Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 93° (LINDEMANN, PABST, *A.* 462, 40).

Chlorid $C_8H_4O_5N_2ClBr = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 in siedendem Benzol (LINDEMANN, PABST, *A.* 462, 40). — Blättchen (aus Benzin). F: 111°. Leicht löslich in Benzol.

Nitril $C_8H_4O_4N_3Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-benzonitril und Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (LINDEMANN, PABST, *A.* 462, 40). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Löslich in kaltem Alkohol.

Azid $C_8H_4O_5N_3Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumazid in wäbr. Aceton (LINDEMANN, PABST, *A.* 462, 41). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). Schmilzt bei 101°; verpufft bei raschem Erhitzen. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäure 3-Brom-2,6-dinitro-4-amino-toluol.

2,3,6-Trinitro-4-methyl-benzoesäure, 2,3,6-Trinitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_8N_3$, Formel V. *B.* Durch Oxydation von 2,3,5-Trinitro-p-xylol mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure bei 50—60° (GIUA, *G.* 52 I, 187). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 230—231° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. Gibt mit Alkalien eine rotbraune Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Benzylidenäthylamin in Alkohol 2,6-Dinitro-3-äthylamino-4-methyl-benzoesäure (G., PETRONIO, *J. pr.* [2] 110, 307). — $AgC_8H_4O_8N_3$. Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen (G.).

Methylester $C_9H_7O_8N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit PCl_5 und Phosphoroxychlorid und Kochen des entstandenen Chlorids mit Methanol (GIUA, *G.* 52 I, 187). — Nadeln (aus Methanol). F: 114—115°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine rotbraune Färbung. — Liefert mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad 2,6-Dinitro-3-amino-4-methyl-benzoesäuremethylester; reagiert analog mit Äthylamin.

Äthylester $C_{10}H_7O_8N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in siedendem absolutem Alkohol (GIUA, *G.* 52 I, 187). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

Schwefelanaloga der *p*-Toluylsäure.

4-Methyl-monothiobenzoessäure, Thio-*p*-toluylsäure, Thion-*p*-toluylsäure $C_6H_5OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$ (H 507; E I 196). *B.* Durch Verseifung von Thio-*p*-toluylsäure-*O*-äthylester mit alkoh. Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 76; C. 1927 I, 1301).

***O*-Methylester** $C_6H_5OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Flüssigkeit. $K_{P_{150}}$: 170—173° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 73; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 1,0478. Viscosität bei 26°: 2,5396 g/cmsec.

***O*-Äthylester** $C_{10}H_{13}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf *p*-Toliminoäthyläther (E I 194) in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 240; C. 1926 II, 1273). — $K_{P_{70}}$: 140—160°. D_4^{20} : 0,9992. Viscosität bei 20°: 2,1141 g/cmsec. Refraktion: S.

***O*-Propylester** $C_{11}H_{14}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Flüssigkeit. $K_{P_{23}}$: 130° bis 135° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 73; C. 1927 I, 1301). — D_4^{20} : 0,9858. Viscosität bei 26°: 2,1789 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5289.

***O*-Isopropylester** $C_{11}H_{14}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. $K_{P_{48-50}}$: 138—142° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 73; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 0,9880. Viscosität bei 22°: 1,9882 g/cmsec.

***O*-Butylester** $C_{12}H_{15}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Dunkelgelbe Flüssigkeit. $K_{P_{23}}$: 150—152° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 73; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 0,9905. Viscosität bei 22°: 2,7505 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5315.

***O*-Isobutylester** $C_{12}H_{15}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. $K_{P_{38-40}}$: 144—148° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 74; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 0,9757. Viscosität bei 25°: 2,4254 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5215.

***O*-Isoamylester** $C_{13}H_{18}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Gelbe Flüssigkeit. $K_{P_{32}}$: 155—158° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 74; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 0,9856. Viscosität bei 22°: 2,2020 g/cmsec. n_D^{20} : 1,5252.

***O*-Benzylester** $C_{15}H_{14}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Gelbe Flüssigkeit. $K_{P_{21}}$: 185° bis 190° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 74; C. 1927 I, 1301). D_4^{20} : 1,0648. Viscosität bei 22°: 3,8893 g/cmsec.

4-Methyl-thiobenzamid, Thio-*p*-toluylsäure-amid $C_8H_9NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(SH):NH$ (H 507). *B.* Zur Bildung aus *p*-Tolunitril und Schwefelwasserstoff vgl. KINDLER, A. 431, 204. Neben anderen Produkten beim Behandeln von *p*-Tolunitril mit Thiobenzamid und Chlorwasserstoff in Äther (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 279, 286; C. 1928 I, 1764). — Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (K.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther oder Alkohol 4-Methyl-benzylamin und wenig 4,4'-Dimethyl-dibenzylamin (K., A. 431, 213). Liefert bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in Äther unter starker Kühlung N-[Thio-*p*-toluyl]-*p*-tolamidin und 3,5-Di-*p*-tolyl-1,2,4-thiodiazol (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 151; C. 1925 II, 2206). Gibt mit Benzonitril in Äther bei der Einw. von Chlorwasserstoff N-Thiobenzoyl-*p*-tolamidin oder N-[Thio-*p*-toluyl]-benzamidin (s. u.); reagiert analog mit *p*-Tolunitril (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282; C. 1928 I, 1764). — $2C_8H_9NS + HgCl_2$. F: 191—194° (Zers.) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 306; C. 1928 I, 1765).

Thio-*p*-toluylsäure-methylamid, 4.N-Dimethyl-thiobenzamid $C_9H_{11}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von *p*-Toluylaldehyd mit Methylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, A. 431, 224). — F: 55°.

Thio-*p*-toluylsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf Thio-*p*-toluylsäure-*O*-propylester in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 308; C. 1928 I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

Thio-*p*-toluylsäure-isobutylamid $C_{11}H_{15}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thio-*p*-toluylsäure-*O*-butylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 309; C. 1928 I, 683). — Gelbe Krystalle.

Thio-*p*-toluylsäure-isoamylamid $C_{13}H_{19}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Thio-*p*-toluylsäure-*O*-methylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* 2, 309; C. 1928 I, 683). — Gelbe Krystalle.

N-Thiobenzoyl-*p*-tolamidin oder N-[Thio-*p*-toluyl]-benzamidin $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Benzonitril und Thio-*p*-toluylsäure-amid oder aus *p*-Tolunitril und Thiobenzamid in Äther bei der Einw. von Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 286; C. 1928 I, 1764). — Rotes Harz. — Liefert bei der Oxydation mit Jod in

Alkohol 3 (oder 5)-Phenyl-5 (oder 3)-p-tolyl-1.2.4-thiadiazol. — Hydrochlorid $C_{15}H_{14}N_2S + HCl$. Orangerote Krystalle. F: 132°. — Pikrat $C_{15}H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle. F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

N-[Thio-m-toluy]l-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluy]l-m-tolamidin $C_{16}H_{16}N_2S = (3 \text{ oder } 4)CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 (4 \text{ oder } 3)$. B. In geringer Menge aus p-Tolunitril und Thio-m-toluylsäure-amid in Äther bei der Einw. von Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 288; C. 1928 I, 1764). — Rotes Harz.

N-[Thio-p-toluy]l-p-tolamidin, „p-Toluumino-isothio-p-toluamid“ $C_{16}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus Thio-p-toluylsäure-amid und Dischwefeldichlorid in Äther unter starker Kühlung (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 8, 151; C. 1925 II, 2206). In geringer Menge bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf p-Tolunitril und Thio-p-toluylsäure-amid in Äther (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282; C. 1928 I, 1764). — Orangegelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 108° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282). Schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Jod in Alkohol 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-thiadiazol (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282). Gibt mit Äthyljodid das Hydrojodid des „S-Äthyl-p-toluumino-isothio-p-toluamids“ (s. u.). — Hydrochlorid $C_{16}H_{16}N_2S + HCl$. Hellgelbe Nadeln. F: 161° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282). — $C_{16}H_{16}N_2S + HgCl_2$. Schmilzt gegen 118° zu einer roten Flüssigkeit, zersetzt sich bei 163° unter Gasentwicklung und Bildung einer festen gelben Substanz (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 311; C. 1928 II, 1765). — Pikrat. Orangegelbe Prismen. F: 160° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282).

„S-Äthyl-p-toluumino-isothio-p-toluamid“ $C_{16}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Das Hydrojodid entsteht aus N-[Thio-p-toluy]l-p-tolamidin und Äthyljodid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283; C. 1928 I, 1764). — Hellgelbes Harz. — Zerfällt beim Aufbewahren unter Bildung von Äthylmercaptan und 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin. — Hydrojodid $C_{16}H_{20}N_2S + HI$. Gelbe Krystalle. F: 154°.

4-Methyl-dithiobenzoessäure, Dithio-p-toluylsäure $C_8H_8S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS_2H$. B. Aus dem Äthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 83; C. 1927 I, 1302). — Rote, dicke, stark riechende Flüssigkeit.

Äthylester $C_{10}H_{12}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf nicht näher beschriebenen Thio-p-toluyliminoäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 81; C. 1927 I, 1302). — Rote Flüssigkeit. Kp_{85} : 160—165°. D_4^{20} : 1,0085. Viskosität bei 27°: 2,3215 g/cmsec. [BEGGER]

3. Carbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. β -Phenyl-propionsäure, Hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 508; E I 196). B. Beim Leiten von Hydrozimtsäurenitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420—440° (MAILHE, C. r. 171, 247; Bl. [4] 27, 756). In guter Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von Zimtsäure in alkal. Lösung an Quecksilberkathoden (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* 10, 407) oder an Bleikathoden bei ca. 60° (NORRIS, CUMMINGS, *Ind. eng. Chem.* 17, 307; C. 1925 II, 26). Entsteht ferner aus Zimtsäure bei der Hydrierung des Natriumsalzes bei Gegenwart von kolloidem Palladium in wäBr. Saponin-Lösung (BIESALSKI, *Z. ang. Ch.* 41, 855), bei der Reduktion des Natriumsalzes mit amalgamiertem Aluminium in wäBr. Lösung, namentlich in Gegenwart von Zinksulfat (HAHN, SCHLEIPEN, *Z. anorg. Ch.* 153, 105, 110) und beim Erhitzen mit Tetralin in Gegenwart von Palladiumschwarz auf 115—120° (AKABORI, SUZUKI, *Pr. Acad. Tokyo* 5, 255; C. 1929 II, 2033). — Reinigung von aus Zimtsäure hergestellten Präparaten durch Behandlung mit Permanganat-Lösung: BIGIARI, MARRI, *G.* 54, 111.

Physikalische Eigenschaften. Röntgenographische Untersuchung: BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* 99, 261; PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] 3, 1255; C. 1927 II, 668. Krystallisation der unterkühlten Schmelze: SCHAUM, *Z. anorg. Ch.* 148, 221. F: 48,6° (SIDWICK, *Soc.* 117, 401). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 634; C. 1928 II, 622. 100 cm³ der gesättigten wäBrigen Lösung enthalten bei 100° 3,5 g (Sr., *Soc.* 117, 401). Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Wasser (kritische Lösungstemperatur: 150°; Tripelpunkt 34,0°): Sr., EWANK, *Soc.* 119, 985, 988; Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Benzol zwischen —1,8° (Löslichkeit: 31,26 g in 100 g Lösung) und dem Schmelzpunkt: Sr., E., *Soc.* 119, 985, 989. Verteilung von Hydrozimtsäure zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 222. Kryoskopisches Verhalten in Zimtsäure: FALCIOLA, *G.* 52 I, 178. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäBrigen Lösung bei 100°: Sr., *Soc.* 117, 404. Oberflächenspannung der gesättigten wäBrigen Lösung

bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Bewegung auf Wasseroberflächen: ZAHN, *R.* 45, 790. Kontaktwinkel zwischen Hydrozimtsäure, Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* 32, 262. Adsorption von Hydrozimtsäure an Tierkohle aus wäbr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 180, 70; *Ж.* 60, 110; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Flockende Wirkung des Hydrocinnamat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERMANN, *Helv.* 9, 786. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und sehr geringen Mengen Hydrozimtsäure zeigen nach Ultraviolett-Belichtung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOS, *B.* 56, 659). Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und Lösungen von Hydrozimtsäure in 0,01 n-Salzsäure: FRUMKIN, DONDE, KULVASKAYA, *Ph. Ch.* 128, 333.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Bei der elektrolytischen Oxydation von Hydrozimtsäure an Bleidioxid-Anoden in verd. Schwefelsäure entstehen 4-Oxy-hydrozimtsäure, wenig 6-Oxy-hydrocumarin (2,5-Dioxy-hydrozimtsäure-lacton), p-Chinon, Chinhydron sowie wenig Propionsäure und Bernsteinsäure (FICHTER, SENTI, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 410; *C.* 1927 II, 54; F., SCHLAGER, *Helv.* 10, 407). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffperoxyd (H 510; E I 197) entstehen außer Acetophenon auch Benzaldehyd und Benzoesäure (WIELAND, *A.* 436, 257). Über Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat bei pH 3—4 vgl. RAY, *J. gen. Physiol.* 5, 616; *C.* 1923 III, 951. Bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung auf dem Dampfbad erhält man Phenylglyoxylsäure und Benzoesäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 145). Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in verd. Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 659; *C.* 1931 II, 428. Hydrozimtsäure läßt sich bei Gegenwart von Platinschwarz aus Platinoxyd in Eisessig bei 25—30° und 2—3 Atm. Druck leicht zu β -Cyclohexyl-propionsäure hydrieren (ADAMS, MARSHALL, *Am. Soc.* 50, 1972). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° α -Hydrindon (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2191). Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) entsteht Hydrozimtsäure-sulfonsäure-(3) (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1499).

Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol bei 25° in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 94, 248; BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104, 111; *C.* 1926 I, 80; in Gegenwart von Trichloressigsäure, α,α,β -Trichlor-buttersäure und Pikrinsäure: G. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anisaldehyd und Acetanhydrid auf 150—170° entstehen 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 4-Methoxy- α -benzyl-zimtsäure und 4-Methoxy-zimtsäure (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 121, 2386; I., SHOPPEE, *Soc.* 1929, 450). Beim Erhitzen von Hydrozimtsäure mit 2-Amino-thiophenol auf 160—170° in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhält man 2- β -Phenäthyl-benzthiazol (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* 1927, 2749).

Zur Umwandlung in Hippursäure im Organismus des Hundes (H 510) vgl. noch RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 190, 192, 195. Hippursäure entsteht aus Hydrozimtsäure auch im Organismus des Menschen nach oraler Einnahme (POWER, SHERWIN, *C.* 1928 II, 1358) und im Organismus des Frosches nach subcutaner Injektion (KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* 6, 24; *C.* 1926 II, 787) und bildet sich aus Hydrozimtsäure und Glykokoll in der überlebenden Hunde- oder Schweineiere (SNAPPER, GRÜNBAUM, *C.* 1924 II, 1602). Umfang der Umwandlung in Hippursäure im Kaninchen-Organismus unter verschiedenen Ernährungsbedingungen: ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* 207, 215; *C.* 1925 I, 2086. Bei Verfütterung an Hühner wird Hydrozimtsäure in Ornithursäure und Benzoesäure umgewandelt (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 18). Hydrozimtsäure hemmt die Reduktion von Methylenblau durch Bernsteinsäure und verzögert die Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure in Gegenwart von mit Toluol behandelten Colibakterien (QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* 22, 692). Weitere Angaben über das pharmakologische Verhalten von Hydrozimtsäure s. bei H. STAUB in J. HUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 392.

Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_9H_{10}O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 84—85° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Silbersalz $AgC_9H_9O_2$. Bei 25° lösen sich in 1 Liter Wasser 0,0042, in 1 Liter Alkohol 0,00026 Mol (LARSSON, *Svensk. kem. Tidskr.* 39, 122; *C.* 1927 II, 1231; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 1886). — Thallium(I)-salz $TlC_9H_9O_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 193—195° (korr.) (WALTER, *B.* 59, 970). Über das Auftreten einer zweiten Krystallmodifikation beim Schmelzen und beim Abkühlen der Schmelze vgl. WA.

Funktionelle Derivate der Hydrozimtsäure.

Hydrozimtsäure-methylester, Methylhydrocinnamat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 510; E I 198). B. In geringer Menge beim Erhitzen von Zimtsäuremethylester in Gegenwart von Nickel mit Dimethylcyclohexan, Dihydropinen oder Stearinsäure-äthylester auf 230° oder besser mit Cyclohexanol auf 180° (ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc. [A]* 96, 324; *C.* 1920 I, 735). — Geschwindigkeit der Umesterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 4 [1921], 193, 200.

Hydrozimtsäure-äthylester, Äthylhydrocinnamat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 511; E I 198). B. Aus Zimtsäure-äthylester durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol bei 17—19° (TANAKA, *Ch. Z.* 48, 25; C. 1924 I, 1878) oder durch Behandeln mit amalgamiertem Zink in absol. Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei 20° (STEINKOPF, WOLFRAM, A. 430, 148). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzoylessigester mit amalgamiertem Zink in Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei 20—25° (St., W., A. 430, 145). Beim Kochen von β -p-Toluolsulfonyloxy-propionsäure-äthylester mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (CLEMO, WALTON, *Soc.* 1928, 728). — K_{p16} : 122,8° (St., W., A. 430, 145). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1413,1 kcal/Mol (ROTH, MÜLLER, B. 62, 1191). n_D^{20} : 1,4951 (St., W.). Kryoskopisches Verhalten in Zinn(IV)-bromid: HIEBER, A. 439, 131.

Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, A. 452, 109. Hydrozimtsäureäthylester liefert bei der Einw. von Alkalimetall in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser 1,6-Diphenyl-hexanol-(4)-on-(3); beim Einleiten von Sauerstoff in das Reaktionsgemisch und nachfolgenden Behandeln mit Wasser entsteht 1,6-Diphenyl-hexandion-(3,4) (SCHEIBLER, EMDEN, A. 434, 283). Einw. von Kohlenoxyd auf das Reaktionsprodukt aus Hydrozimtsäure-äthylester und Kalium in Äther: SCHEL, SCHMIDT, B. 58, 1196. Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 4 [1921], 198, 200. Beim Erwärmen von 3 Mol Hydrozimtsäure-äthylester mit 1 Mol Aceton und 1 Atom Natrium in Benzol entsteht Hydrocinnamoylaceton (MORGAN, PORTER, *Soc.* 125, 1273; Mo., *Soc.* 127, 2619).

Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_{11}H_{14}O_2 + SnCl_4$. Hygroskopisches Krystallpulver. F: 76° (HIEBER, A. 439, 118). Ziemlich schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid und in Benzol: H.

Hydrozimtsäure-propylester, Propylhydrocinnamat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$ (H 511; E I 198). K_{p16} : 135°; D^{15} : 1,008 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Viscosität bei 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13. Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 573; C. 1925 I, 617.

Hydrozimtsäure-isopropylester, Isopropylhydrocinnamat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 198). Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2119.

Hydrozimtsäure-cyclohexylester, Cyclohexylhydrocinnamat $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ (E I 198). K_{p20} : 180°; D^{15} : 1,042 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13). Viscosität bei 20°: V., W. Strömungsdoppelbrechung: V., W.

Hydrozimtsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-hydrocinnamat $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 511; E I 199). K_p : 181—182° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —56,5° (Benzol) (DASANNACHARYA, *Am. Soc.* 46, 1629). — Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: D., *Am. Soc.* 46, 1635.

Hydrocinnamat des 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylcarbinols (Campholcarbinols) $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylcarbinol und Hydrozimtsäurechlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 85). — Öl. K_{p12} : 206° (R., F.); siedet im Hochvakuum bei 116° (R., PERRET, *Helv.* 9, 105). D_4^{20} : 0,9988 (R., P.). $[\alpha]_{D,20}^{20}$: +26,8°; $[\alpha]_{D,20}^{20}$: +33,8°; $[\alpha]_{D,20}^{20}$: +39,9°; $[\alpha]_{D,20}^{20}$: +51,7° (unverdünnt) (R., P.).

Hydrozimtsäure-benzylester, Benzylhydrocinnamat $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 511). K_{p20} : 198—199°; D^{15} : 1,090 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13). Viscosität bei 20°: V., W. Strömungsdoppelbrechung: V., W. — Wird im menschlichen Organismus nach peroraler Verabreichung zu Benzoesäure oxydiert und als Hippursäure ausgeschieden (SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* 155, 171; C. 1925 I, 702).

Hydrozimtsäure-thymylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Hydrierung von Zimtsäure-thymylester in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (ROSEN MUND, SCHNURR, A. 460, 80). — Flüssigkeit. K_{p15} : 218°. — Lagert sich bei 48-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 20° in 4-Hydrocinnamoyl-thymol um; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 20° und bei 40°: R., SCH., A. 460, 83.

Hydrocinnamat des „Camphoylcarbinols“ $C_{20}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$. B. Aus Camphoylcarbinol (E II 8, 10) und Hydrozimtsäure-chlorid in Pyridin (RUPE, PERRET, *Helv.* 9, 99). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei 136—138°. D_4^{20} : 1,0566. $[\alpha]_D^{20}$: +45,27° (unverdünnt), +43,9° (Benzol; $p = 10$). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., P.

Hydrocinnamat des [d-Campheryl-(3)]-carbinols $C_{30}H_{46}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{CO}}{\underset{|}{CH}} \cdot C_6H_{14}$. B. Aus [d-Campheryl-(3)]-carbinol (E II 8, 28) und

Hydrozimtsäure-chlorid in Pyridin, zuletzt auf dem Wasserbad (RUPE, SCHAEFER, *Helv.* 8, 862). — Leichtbewegliche Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 141° . D_4^{20} : 1,0791. $[\alpha]_D^{20}$: $+38,56^\circ$ (unverdünnt), $+27,4^\circ$ (Benzol; $p = 10$). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., SCH. Leicht löslich in Älthanol, Äther und Benzol.

Hydrocinnamat des „Oxymethylencampholmethylketons“ $C_{21}H_{36}O_3 =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot \underset{\text{CH}_2}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_2}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3$. B. Aus Oxymethylencamphol-

methylketon (E II 7, 543) und Hydrozimtsäure-chlorid in Pyridin, zuletzt bei 40° (RUPE, PEBRET, *Helv.* 9, 107). — Schwach gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp_{10} : $216-218^\circ$. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Hydrozimtsäure-[4-brom-phenacylester], [4-Brom-phenacyl]-hydrocinnamat $C_{17}H_{15}O_3Br =$
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 4- ω -Dibrom-acetophenon und Natriumhydrocinnamat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104° . Löslichkeit in 67%igem Alkohol: J., R.

Hydrozimtsäure-anhydrid $C_{18}H_{18}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$. B. Beim Kochen von Hydrozimtsäure mit Acetanhydrid (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1976). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{14} : $216-217^\circ$.

Hydrocinnamoyl-1(-)-äpfelsäure-diäthylester $C_{17}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus gleichen Mengen 1(-)-Äpfelsäurediäthylester und Hydrocinnamoylchlorid unter Erwärmen (FREUDENBERG, NOE, *B.* 58, 2403). — Kp_3 : $185-186^\circ$ (BÖSEKEN, GELISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 460; *C.* 1926 I, 6). — Verpufft bei 130° unter Bildung von 1,4-Diphenyl-butan (F., S.). Wird durch Wasser nicht hydrolysiert (B., G.).

Trimethyl- [β -hydrocinnamoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Hydrocinnamoylcholin
 $C_{14}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Pharmakologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

Bis-hydrocinnamoyl-peroxyd, Hydrozimtsäureperoxyd $C_{18}H_{18}O_4 =$
 $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O -]_2$. B. Durch Einw. von Hydrozimtsäure-chlorid auf Natriumperoxyd in wäbr. Aceton unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (FICHTER, SENTI, Festschrift für A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 414; *C.* 1927 II, 55). — Blättchen (aus Alkohol). F: 37° (F., S.), $38,5^\circ$ (BÖSEKEN, GELISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 460; *C.* 1926 I, 6). — Verpufft bei 130° unter Bildung von 1,4-Diphenyl-butan (F., S.). Wird durch Wasser nicht hydrolysiert (B., G.).

Hydrozimtsäure-chlorid, Hydrocinnamoylchlorid, β -Phenyl-propionylchlorid $C_9H_9OCl =$
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 511; E I 199). B. Beim Erwärmen von Hydrozimtsäure mit 2 Mol Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 604). — Kp_{15} : 112° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1759), 116° (A., U.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd bei 225° bis 230° Hydrozimtaldehyd (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* 185, 1176).

Hydrozimtsäure-amid, β -Phenyl-propionamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 511; E I 199). B. Aus Hydrozimtsäure-chlorid bei der Einw. von Ammoniak in Benzol (HAWORTH, PERKIN, PINK, *Soc.* 127, 1714) und beim Behandeln mit 26%igem wäbrigem Ammoniak unterhalb 0° (KLARMANN, *Am. Soc.* 48, 2363). Beim Schmelzen von Benzylmalonsäure-monoamid (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2334). — F: $101,5-102^\circ$ (YATHIRAJA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 57; *C.* 1926 I, 70). — Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge und verd. Schwefelsäure bei 100° : Y., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 56, 63, 66. Bei 10-stdg. Kochen mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther und nachfolgender Zersetzung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydrozimtsäure-nitril (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2616).

Hydrozimtsäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl- β -phenyl-propionamid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus Hydrocinnamoylchlorid und Diäthylamin (MAXIM, *C. r.* 182, 1394; *A. ch.* [10] 9, 60). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{11} : 170° . Unlöslich in Wasser, löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 1-Phenyl-pentan-3-on, mit Phenylmagnesiumbromid in Äther ω -Benzyl-acetophenon (M., *C. r.* 182, 1395; *A. ch.* [10] 9, 76).

Hydrocinnamoyl-dl-leucyl-glycin $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Hydrocinnamoylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 176, 216). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 187°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: *A.*, *M.*, *H.* 176, 212.

[Hydrocinnamoyl-1(+)-asparaginsäure]-diäthylester $C_{17}H_{23}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [1(+)-Asparaginsäure]-diäthylester und Hydrocinnamoylchlorid in Pyridin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung (FREUDENBERG, NOE, *B.* 58, 2407). — Krystalle. *F.*: 34°. *Kp.*: 203°. *D*²⁰: 1,132; *D*¹⁰⁰: 1,069 (*F.*, *N.*, *B.* 58, 2405). $[\alpha]_{589}^{20}$: —6,54°; $[\alpha]_{589}^{100}$: —3,30° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und bei 100°: *F.*, *N.*

Hydrozimsäure-iminoäthyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}ON + HCl$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf Hydrozimsäurenitril (CLEMO, WALTON, *Soc.* 1928, 728; NEBER, UBER, *A.* 467, 72). Nadeln (aus wenig Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol + Äther). *F.*: 130° (*CL.*, *W.*).

Hydrozimsäurenitril, β -Phenyl-propionitril, β -Phenäthylcyanid $C_9H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ (*H* 512; *E I* 199). *B.* Durch Kochen von β -Phenäthylbromid mit der gleichen Menge Kaliumcyanid in 60%igem Alkohol (RUPE, GLENZ, *Helv.* 5, 941 Anm.). In geringer Menge bei der Destillation von Hydrozimsäure mit überschüssigem Bleirhodanid bei 130—200° (ZEMPLÉN, Mitarb., *B.* 61, 2490). Durch Erhitzen von Hydrozimsäure-amid mit Phosphorpentoxyd unter 65 mm Druck auf 170° (KLARMANN, *Am. Soc.* 48, 2363). Eine weitere Bildung aus Hydrozimsäure-amid s. bei diesem (*S.* 340). Neben einer bei 212—212,5° schmelzenden Verbindung bei der Reduktion von Zimsäurenitril mit Natriumamalgam und Wasser oder verd. Alkohol (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2335). Beim Erhitzen von β -Phenyl- α -cyan-propionsäure für sich oder besser in Gegenwart von Kupferpulver (*B.*, *L.*, *Soc.* 125, 2334). Bei 2-stdg. Kochen von p-Toluolsulfonsäure- $[\beta$ -cyan-äthylester] mit Benzol und Aluminiumchlorid (CLEMO, WALTON, *Soc.* 1928, 728). — *Kp.*: 254° (*CL.*, *WA.*), 246—248° (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 128, 2616); *Kp.*₈₈: 170° (*KL.*); *Kp.*₁₅: 128° (*WI.*, *H.*).

Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + wenig Essigester bei Zimmertemperatur sowie in Tetralin oder Dekalin bei 110—130° unter 20 Atm. Druck entstehen γ, γ' -Diphenyl-dipropylamin und wenig γ -Phenyl-propylamin (RUPE, GLENZ, *Helv.* 5, 941; v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1999); hydriert man in Gegenwart von Nickel unter Druck unter Anwendung von β -Phenäthylalkohol als Lösungsmittel, so erhält man viel γ -Phenyl-propylamin und wenig γ, γ' -Diphenyl-dipropylamin, bei Anwendung von Benzylalkohol bildet sich Benzyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-amin als Hauptprodukt (v. BR., BL., *Z.*). Hydrozimsäure-nitril gibt beim Behandeln mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser Hydrozimtaldehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1877). Liefert beim Leiten mit Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420—440° Hydrozimsäure (MAILHE, *C. r.* 171, 247; *Bl.* [4] 27, 756). Geschwindigkeit der zu Thiohydrozimsäure-amid führenden Addition von Schwefelwasserstoff in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck: KINDLER, *A.* 452, 118; *Ar.* 1929, 547.

Hydrozimsäure-amidin, β -Phenyl-propionamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. — Hydrochlorid $C_9H_{12}N_2 + HCl$. *B.* Beim Aufbewahren von Hydrozimsäure-iminoäthyläther-hydrochlorid mit alkoh. Ammoniak in der Kälte (NEBER, UBER, *A.* 467, 72). Krystalle (aus sehr verdünnter Salzsäure). *F.*: 174°.

Substitutionsprodukte der Hydrozimsäure.

β -[2-Chlor-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-hydrozimsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*H* 513; *E I* 199). *B.* Beim Behandeln von diazotierter 2-Amino-hydrozimsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung in Gegenwart von Natriumchlorid (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972).

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-hydrozimsäure und Thionylchlorid (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Chlor-hydrindon-(1).

β -[3-Chlor-phenyl]-propionsäure, 3-Chlor-hydrozimsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*H* 513). *B.* Beim Schmelzen von 3-Chlor-benzylmalonsäure (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1460). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 73—74°.

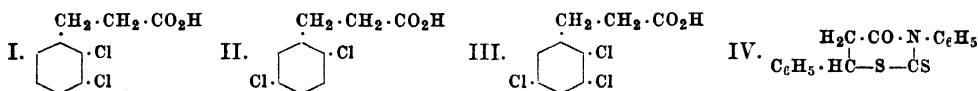
Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *Kp.*₈₈: 161° (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1460).

β -[4-Chlor-phenyl]-propionsäure, 4-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 513). *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-zimtsäure mit Natriumamalgam (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 147). — *F*: 123° (korr.) (KINDLER, *A.* 452, 111).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 4-Chlor-zimtsäure-äthylester in etwas Wasser enthaltender alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 17° (KINDLER, *A.* 452, 111). — *Kp*₁₆: 158—159°. — Geschwindigkeit der Verseifung in 0,02 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 30°: *K*.

Inakt. β -Chlor- β -phenyl-propionsäure, inakt. β -Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 513)¹⁾. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids (s. u.) mit 20%iger Salzsäure auf 70° (PACE, *G.* 59, 584). — *F*: 125° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Styrol in Toluol bei 35—40° in Gegenwart von Aluminiumchlorid (PACE, *G.* 59, 580, 583). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 139° (Zers.). Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure auf 70° β -Chlor-hydrozimtsäure.



β -[2,3-Dichlor-phenyl]-propionsäure, 2,3-Dichlor-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2Cl_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 3-Chlor-2-amino-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1970, 1972). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 114°.

Chlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *Kp*₂₂: 178—182° (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4,5-Dichlor-hydrindon-(1).

β -[2,5-Dichlor-phenyl]-propionsäure, 2,5-Dichlor-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2Cl_2$, Formel II. *B.* Analog 2,3-Dichlor-hydrozimtsäure (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Prismen (aus verd. Alkohol). *F*: 118°.

Chlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *Kp*₁₈: 154—158°; erstarrt nach der Destillation (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4,7-Dichlor-hydrindon-(1).

α,β -Dichlor- β -phenyl-propionsäure, α,β -Dichlor-hydrozimtsäure, inakt. Zimtsäuredichlorid $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 514; E I 200). *B.* Beim Behandeln von Zimtsäure mit 4,5 Mol Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* 123, 1427). — *F*: 167—168°.

β -[2,3,5-Trichlor-phenyl]-propionsäure, 2,3,5-Trichlor-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Cl_3$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 3,5-Dichlor-2-amino-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 113°.

Chlorid $C_9H_6OCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *Kp*₁₂: 201—203° (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4,5,7-Trichlor-hydrindon-(1).

$\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlor- β -phenyl-propionsäure, $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlor-hydrozimtsäure $C_9H_6O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerer Einw. von 1 Mol Chlor auf cis- α,β -Dichlor-zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff in diffusum Licht (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 2985). In geringer Menge neben α,β,β -Trichlor- α -brom-hydrozimtsäure bei der Einw. von Chlor auf cis- β -Chlor- α -brom-zimtsäure (S. 401) (H., J.). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F*: 130°.

β -[2-Brom-phenyl]-propionsäure, 2-Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 515). *B.* Durch Behandeln von diazotierter 2-Amino-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-bromid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972).

Chlorid $C_9H_8OClBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *Kp*₁₈: 160—165° (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Brom-hydrindon-(1).

β -Brom- β -phenyl-propionsäure, β -Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form (E I 201). *B.* Über Bildung teilweise racemisierter Präparate bei der Einw. von Bromwasserstoff auf linksdrehende β -Oxy- β -phenyl-propionsäure in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. SENTER, WARD, *Soc.* 125, 2138, 2141. — $[\alpha]_{25}^{20}$: +110° (Alkohol; c = 1) (SETER, WARD, *Soc.* 127, 1848, 1850). Praktisch unlöslich in Ameisensäure, sehr schwer

¹⁾ Optisch aktive Formen s. E I 200.

löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in Eisessig (S., W., *Soc.* 125, 2138, 2141). Bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak oder mit Ammoniak in Acetonitril bei -18° entsteht linksdrehendes β -Oxy- β -phenyl-propionamid (S., W., *Soc.* 127, 1848, 1850).

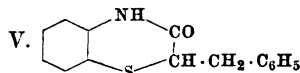
b) Linksdrehende Form (E I 201). *B.* Über Bildung teilweise racemisierter Präparate bei der Einw. von Bromwasserstoff auf rechtsdrehende β -Oxy- β -phenyl-propionsäure in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. SENTER, WARD, *Soc.* 125, 2138, 2141. — Die nicht umkristallisierte Säure schmilzt bei 135° (BERNER, RIEBER, *B.* 54, 1957). Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_{D}^{25} = -85,0^{\circ}$ (Wasser), $-75,1^{\circ}$ (Alkohol) (S., W., *Soc.* 127, 1848). — Über Racemisierung durch Bromwasserstoff in Eisessig vgl. S., W., *Soc.* 125, 2142. Bei der Umsetzung mit konzentriertem wäbrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte entsteht rechtsdrehendes β -Oxy- β -phenyl-propionamid (S., W., *Soc.* 127, 1850).

c) Inaktive Form (H 515; E I 201). Zur Bildung aus Zimtsäure und Bromwasserstoffsäure nach FITTIG, BINDER (*A.* 195, 132; H 515) vgl. SENTER, WARD, *Soc.* 125, 2140. — Zersetzt sich bei $142-144^{\circ}$ (WINTERSTEIN, GUYER, *H.* 128, 214). — Liefert beim Behandeln mit Thiop-kresol in Natronlauge β -p-Tolylmercapto-hydrozimtsäure und geringe Mengen Styrol (ARNDT, *B.* 56, 1273) und reagiert analog mit Thioglykolsäure (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 89, 90). Das Natriumsalz gibt bei der Umsetzung mit dem Ammoniumsalz der Phenylthiocarbaminsäure 4-Oxo-2-thion-3,6-diphenyl-tetrahydro-1,3-thiazin (Formel IV; Syst. Nr. 4298) (ANDREASCH, *M.* 49, 125). — Ammoniumsalz $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. *B.* Aus β -Brom- β -phenyl-propionsäure und Ammoniak in Äther (SENTER, WARD, *Soc.* 127, 1847, 1849). Zersetzt sich in trockenem Zustand bei Zimmertemperatur ziemlich rasch, bei 60° sehr schnell unter Bildung von Styrol, Kohlendioxyd, Ammoniumbromid und wenig Zimtsäure. Zersetzt sich auch in wäbr. Lösung ziemlich rasch unter Ausscheidung von Styrol. — Diäthylaminsalz $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Krystalle. Zersetzt sich schon bei $44-45^{\circ}$ rasch (S., W., *Soc.* 127, 1849).

α -Brom- β -phenyl-propionsäuren, α -Brom-hydrozimtsäuren $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

a) **Rechtsdrehende α -Brom- β -phenyl-propionsäure** $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 515; E I 201). $[\alpha]_D^{25} = +10,2^{\circ}$; $[\alpha]_{D}^{25,1} = +12,9^{\circ}$ (unverdünnt) (CLOUGH, *Soc.* 1926, 1676).

b) **Inakt. α -Brom- β -phenyl-propionsäure** $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 516; E I 201). *Darst.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Benzylbrommalonsäure auf $130-135^{\circ}$ (MARVEL, *Org. Synth.* 21 [1941], 101; vgl. a. H 516). — Liefert mit Dimethylamin im Rohr N,N-Dimethyl-dl-phenylalanin (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 170, 200). Beim Erhitzen mit 2-Aminothiophenol auf $125-130^{\circ}$ in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht 3-Oxo-2-benzyl-dihydro-[benzo-1,4-thiazin] (Formel V; Syst. Nr. 4282) (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* 1927, 2748).



l-Menthylester $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. α -Brom- β -phenyl-propionylechlorid (H 516) mit l-Menthol anfangs auf 100° , dann auf 150° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1821). — Nadeln (aus Alkohol). F: $50-51^{\circ}$. Kp_{15} : 212° . $[\alpha]_D^{25}$: $-43,8^{\circ}$ (Alkohol; c = 2). — Gibt bei längerer Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak den l-Menthylester des inakt. Phenylalanins.

Bromid, α -Brom- β -phenyl-propionylbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COBr}$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrozimtsäure mit Brom und rotem Phosphor (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 48, 1239). — Kp_{22} : 160° .

Amid, α -Brom- β -phenyl-propionamid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ONBr} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. *B.* Durch langsames Eintragen von α -Brom- β -phenyl-propionylechlorid (H 516) in konz. Ammoniak unter Eiskühlung (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* 441, 174). Aus α -Brom- β -phenyl-propionitril (s. u.) beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in warmer alkalischer Lösung oder besser bei 40-stdg. Aufbewahren mit 95%iger Schwefelsäure bei 25° (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2338). — Tafeln (aus Benzol oder Wasser). F: $128,5^{\circ}$ (B., L.), 127° (F., F., H.). — Liefert beim Behandeln mit Alkaliläugen Zimtsäure (B., L.).

Methylamid $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ONBr} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus α -Brom- β -phenyl-propionylechlorid (H 516) und Methylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 60, 357). — Krystalle (aus Petroläther). F: 104° . — Spaltet leicht Bromwasserstoff ab unter Bildung von Zimtsäuremethylamid.

Nitril, α -Brom- β -phenyl-propionitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CN}$. *B.* Beim Kochen von α -Brom- β -phenyl-propionamid mit Thionylchlorid (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* 441, 174). Beim Behandeln von Benzylcyanessigsäure mit Brom in Benzol (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2337). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{9-10} : $137-138^{\circ}$ (B., L.); Kp_{10} : $130-135^{\circ}$ (F., F., H.). D_{20}^{25} : 1,438 (B., L.). Flüchtig mit Wasserdampf (B., L.). Riecht etwas pfefferartig; bei der Destillation mit Wasserdampf tritt ein intensiver stechender Geruch auf (B., L.). —

Läßt sich durch Wasserstoffperoxyd in warmer alkalischer Lösung oder besser durch 95%ige Schwefelsäure bei 25° in α -Brom- β -phenyl-propionamid überführen; bei der Einw. stärkerer Schwefelsäure erfolgt leicht weitere Hydrolyse zur Säure und Abspaltung von Bromwasserstoff (B., L.). Beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge entstehen Zimtsäure, Blausäure und andere Produkte (B., L.).

α -Chlor- β -brom- β -phenyl-propionsäure, α -Chlor- β -brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 517). Spaltet beim Erwärmen mit 2 Mol methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 95% Bromwasserstoff, aber keinen Chlorwasserstoff ab (HANSON, JAMES, Soc. 1928, 1958).

Höhererschmelzende β -Chlor- α -brom- β -phenyl-propionsäure, β -Chlor- α -brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 517). B. Entsteht neben etwa 3 Tln. der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei der Einw. von äquimolekularen Mengen Chlor und Brom auf Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff (HANSON, JAMES, Soc. 1928, 1958). — Krystalle (aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff). F: 182°. — Spaltet beim Erwärmen mit 2 Mol methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 61% Chlorwasserstoff und 39% Bromwasserstoff ab unter Bildung von Allo- β -chlor-zimtsäure (S. 396), α -Brom-zimtsäure (S. 398) und Allo- α -brom-zimtsäure (S. 399).

Niedrigerschmelzende β -Chlor- α -brom- β -phenyl-propionsäure, Allo- β -chlor- α -brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$. B. s. bei der höhererschmelzenden Form. — Prismen (aus Petroläther). F: 75° (HANSON, JAMES, Soc. 1928, 1958). — Beim Erwärmen mit 2 Mol methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad werden 84% Chlorwasserstoff und 15% Bromwasserstoff abgespalten; aus dem Reaktionsgemisch wurde nur α -Brom-zimtsäure isoliert.

α,β,β -Trichlor- α -brom- β -phenyl-propionsäure, α,β,β -Trichlor- α -brom-hydrozimtsäure $C_9H_6O_2Cl_3Br = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CClBr \cdot CO_2H$. B. Neben wenig $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlor-hydrozimtsäure bei der Einw. von Chlor auf cis- β -Chlor- α -brom-zimtsäure (S. 401) (HANSON, JAMES, Soc. 1928, 1985). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 127°.

α,β -Dibrom- β -phenyl-propionsäuren, α,β -Dibrom-hydrozimtsäuren $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehendes Zimtsäuredibromid** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 517). B. Durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf rechtsdrehende höhererschmelzende α -Brom- β -oxy-hydrozimtsäure (BERNER, RIIBER, B. 54, 1957). — Prismen (aus Chloroform). F: 182°. $[\alpha]_D^{25} = +45,8^\circ$ (in absol. Alkohol). — Liefert beim Kochen mit Wasser rechtsdrehende höhererschmelzende α -Brom- β -oxy-hydrozimtsäure (B., R., B. 54, 1955).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 517). B. Durch Einw. von Diazomethan auf rechtsdrehende β -Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 164° (Syst. Nr. 1107) und nachfolgendes gelindes Erwärmen mit Phosphorpentabromid (BERNER, RIIBER, B. 54, 1960).

b) **Links-drehendes Zimtsäuredibromid** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 518). Liefert beim Kochen mit Wasser linksdrehende höhererschmelzende α -Brom- β -oxy-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 1073) (BERNER, RIIBER, B. 54, 1955; vgl. ERLÉNMEYER, Bio. Z. 97 [1919], 216 Anm.).

c) **Inakt. Zimtsäuredibromid** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 518; E I 202). B. Neben Zimtsäurebromhydrin beim Behandeln von Zimtsäure mit Brom in wäßr. Lösung (READ, WILLIAMS, Soc. 117, 361; R., ANDREWS, Soc. 119, 1778). Beim Erwärmen von inaktiver höhererschmelzender oder niedrigerschmelzender α -Brom- β -oxy-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 1073) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (BERNER, RIIBER, B. 54, 1957, 1959; vgl. GLASER, A. 147 [1868], 91). — F: 204° (korr.) (VAN DUIN, R. 45, 347). Sublimiert höher als Allozimtsäuredibromid (B., R., B. 54, 1947 Anm.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure trans-Zimtsäure (VAN D., R. 45, 347). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in verd. Alkohol bei 25°: VAN D., R. 45, 356. Beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol entstehen Styrol, β -Brom-styrol und Zimtsäure (AYYAR, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. 6, 85; C. 1928 III, 1012).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 518; E I 202). B. Neben α -Brom- β -methoxy-hydrozimtsäure-methylester bei der Einw. von Bromdampf auf eine Lösung von Zimtsäure in siedendem Methanol oder auf Zimtsäure-methylester in Methanol bei Zimmertemperatur (JACKSON, Am. Soc. 48, 2169). Beim Erwärmen der Methylester der inakt. Phenyl-glycerinsäuren (F: 141° und F: 122°) mit Phosphorpentabromid auf höchstens 80° bzw. 50° (BERNER, RIIBER, B. 54, 1960). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol

oder 90%iger Essigsäure Zimtsäuremethylester (VAN DUIN, *R.* 45, 347). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in verd. Alkohol bei 25°; v. D., *R.* 45, 357. Zimtsäure-methylester entsteht auch beim Kochen von α,β -Dibrom-hydrozimtsäure-methylester mit Dimethylanilin in Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 85; *C.* 1923 III, 1012).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 519; E I 202). *Darst.* Durch Einw. von Brom auf Zimtsäure-äthylester in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung (ABBOTT, ALTHOUSEN, *Org. Synth.* 12 [1932], 36; Coll. Vol. II [1943], 270). — F: 76° (korr.) (VAN DUIN, *R.* 45, 347). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure Zimtsäure-äthylester (VAN D., *R.* 45, 347). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in verd. Alkohol bei 25° (VAN D., *R.* 45, 357). Beim Kochen mit Natriummalonester in Alkohol erhält man 3-Phenyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester als Hauptprodukt neben Zimtsäure-äthylester, Phenylpropionsäure-äthylester, Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und einem bei 205° (17 mm) siedenden Produkt, das bei der Hydrolyse mit Salzsäure Acetophenon gibt (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1246). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 393.

1-Menthylester $C_{19}H_{26}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 519). $[M]_D^{20}$: —202,1° (Benzol; $\alpha = 5$) (MCCLUSKEY, SHEER, *Am. Soc.* 49, 456).

d-Bornylester $C_{19}H_{24}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (E I 202). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 394.

Amid $C_9H_9ONBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ (H 519). *B.* Aus Zimtsäure-amid und Brom in Chloroform im diffusen Tageslicht (STOBBE, *B.* 58, 2863).

d) Alloximtsäuredibromid $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 520; E I 203). Sublimiert bei niedrigerer Temperatur als Zimtsäuredibromid (BERNER, RÜBER, *B.* 54, 1947 Anm.).

H 520, Z. 13 v. o. statt „Cinchonins“ lies „Cinchonidins“.

α,β -Dibrom- β -[2-chlor-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor- α,β -dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (E I 203). Liefert mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad cis- und trans-2-Chlor- α -brom-zimtsäure (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794).

α,β -Dibrom- β -[3-chlor-phenyl]-propionsäure, 3-Chlor- α,β -dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-zimtsäure und Brom in essigsaurer Lösung (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794). — F: 176°. — Reagiert mit alkoh. Kalilauge analog der vorangehenden Verbindung.

α,β -Dibrom- β -[4-chlor-phenyl]-propionsäure, 4-Chlor- α,β -dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794). — F: 187°. — Reagiert mit alkoh. Kalilauge analog den vorangehenden Verbindungen.

β -Chlor- α,β -dibrom- β -phenyl-propionsäure, β -Chlor- α,β -dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr_2 = C_6H_5 \cdot CClBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans- β -Chlor-zimtsäure (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 115; *C.* 1923 III, 753). — Prismen (aus Chloroform). F: 143—144° (Zers.).

α,β,β -Tribrom- β -phenyl-propionsäure, α,β,β -Tribrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 520). *B.* Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans- β -Brom-zimtsäure in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753). — Über die Bildung von cis- und trans- α,β -Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 81; *C.* 1923 III, 1011. Beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol entsteht α,β -Dibrom-styrol (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 87; *C.* 1923 III, 1011).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans- β -Brom-zimtsäure-methylester in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 42—43° (Zers.) (S., W.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (S., W.). — Über die Bildung von cis- und trans- α,β -Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 82; *C.* 1923 III, 1011. Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol trans- β -Brom-zimtsäure-methylester (S. 398) (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 87; *C.* 1923 III, 1012).

α,α,β -Tribrom- β -phenyl-propionsäure, α,α,β -Tribrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ (H 520). *B.* Durch Einw. von Brom auf cis- und trans- α -Brom-zimtsäure in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753). — Krystalle

(aus Chloroform). F: 152—153° (korr.) (S., W.). — Über die Bildung von cis- und trans- α,β -Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 76; C. 1923 III, 1011. Beim Erwärmen mit wäbr. Kalilauge erhält man hauptsächlich α,β -Dibrom-styrol (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 76). α,β -Dibrom-styrol entsteht auch bei der Umsetzung mit Dimethylanilin in Benzol als Hauptprodukt (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 86; C. 1923 III, 1012).

Methylester $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans- α -Brom-zimtsäure-methylester in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; C. 1923 III, 753). — Über die Bildung von cis- und trans- α,β -Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 80; C. 1923 III, 1011. Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin in Alkohol oder Benzol hauptsächlich trans- α -Brom-zimtsäure-methylester (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 86; C. 1923 III, 1012).

β -Chlor- α -Jod- β -phenyl-propionsäure, β -Chlor- α -Jod-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClI = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHI \cdot CO_2H$ (H 521; E I 204). Darst. Durch 15-stdg. Aufbewahren von Zimtsäure mit 1,25 Mol Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff (JACKSON, PASUT, *Am. Soc.* 50, 2255). — F: 124° bis 126° (Zers.). — Liefert bei längerer Einw. von Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat α -Jod- β -methoxy-hydrozimtsäure und reagiert analog mit Propylalkohol und Butylalkohol; bei der Umsetzung mit Isopropylalkohol und bei sehr langer Einw. von tert.-Butylalkohol entsteht Zimtsäure als Hauptprodukt.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2ClI = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHI \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 521). B. Bei ca. 15-stdg. Einw. von 1,25 Mol Chlorjod auf Zimtsäure-methylester in Tetrachlorkohlenstoff (JACKSON, PASUT, *Am. Soc.* 50, 2255). — Liefert bei längerer Einw. von Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat α -Jod- β -methoxy-hydrozimtsäure-methylester.

β -[2-Nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 521). B. Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzylmalonsäure auf 170° (JAENISCH, B. 56, 2448). — Gibt beim Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor auf 100° und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Wasser α -Brom-2-nitro-hydrozimtsäure. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Krystalle. — $Zn(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Krystalle. — Weitere Salze: J.

Methylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl. Kp_{12} : 171—172° (JAENISCH, B. 56, 2449).

Chlorid, β -[2-Nitro-phenyl]-propionylchlorid $C_9H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 43° (JAENISCH, B. 56, 2449).

Amid, β -[2-Nitro-phenyl]-propionamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln und Nadeln (aus Wasser). F: 121—122° (JAENISCH, B. 56, 2449).

Bromamid $C_9H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHBr$. B. Durch Eintragen von 2-Nitro-hydrozimtsäure-amid in eine gekühlte Kaliumhypobromit-Lösung (JAENISCH, B. 56, 2449). — Gelbe Nadeln. F: 136—137°. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge auf 80—90° 2-Nitro- β -phenäthylamin.

Nitril, β -[2-Nitro-phenyl]-propionitril $C_9H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Durch Behandeln von 2-Nitro-hydrozimtsäure-amid mit Thionylchlorid (JAENISCH, B. 56, 2450). — Krystalle (aus Petroläther). F: 41—42°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure 2-Amino-chinolin.

β -[3-Nitro-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 521). B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzylmalonsäure auf 180° (GULLAND, Mitarb., *Soc.* 1929, 1671).

Amid, β -[3-Nitro-phenyl]-propionamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus Benzol). F: 99° (GULLAND, Mitarb., *Soc.* 1929, 1671). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung auf 60—70° 3-Nitro- β -phenäthylamin.

4-Nitro-hydrozimtsäure-chlorid, β -[4-Nitro-phenyl]-propionylchlorid $C_9H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (E I 204). Kp_7 : 204° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1505). — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Thionylchlorid 4-Nitro-hydrozimtaldehyd.

4-Nitro-hydrozimtsäure-nitril, β -[4-Nitro-phenyl]-propionitril $C_9H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Beim Zutropfen von Hydrozimtsäure-nitril zu stark gekühlter Salpetersäure (D: 1,48) unterhalb 5—7° (ZEMPLÉN, Mitarb., B. 61, 2491). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79,5°.

α -Brom- β -[2-nitro-phenyl]-propionsäure, α -Brom-2-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. B. Durch allmähliches Erhitzen von 2-Nitro-hydrozimtsäure mit Brom und rotem Phosphor auf 100° bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung und

Umkristallisieren des Reaktionsprodukts aus Wasser (JAENISCH, *B.* 56, 2450). Durch Schmelzen von [2-Nitro-benzyl]-brommalonsäure (J.). — Rhomboeder (aus Benzol). F: 115—116°. — Liefert beim Behandeln mit heißer Barytlauge, Natronlauge oder wäßr. Ammoniak 2-Nitro-zimtsäure. Beim Kochen mit 1 Mol Silbernitrat-Lösung entsteht 2-Nitro- α -oxy-hydrozimtsäure.

α,β -Dibrom- β -[2-nitro-phenyl]-propionsäure, α,β -Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure, 2-Nitro-zimtsäuredibromid $C_6H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 523; E I 204). B. Entsteht aus 2-Nitro-zimtsäure in fast quantitativer Ausbeute bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 100° (DANN, HOWARD, DAVIES, *Soc.* 1928, 607). — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger wäßriger Natriumacetat-Lösung die kristallisierte und die ölige Form des β -Brom-2-nitro-styrols (D., H., D.); nach REICH, CHANG (*Helv.* 3, 240) entsteht beim Erwärmen mit Natriumacetat auf dem Wasserbad in wäßr. Lösung die feste Form, in absol. Alkohol die ölige Form des β -Brom-2-nitro-styrols.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 524). Liefert beim Aufbewahren mit Pyridin trans- α -Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester (RUGGLI, BOLLIGER, *Helv.* 4, 632). Beim Kochen mit Natriumacetat in absol. Alkohol entsteht Allo- α -brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238).

1-Menthylester $C_{19}H_{25}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Aus 2-Nitro-zimtsäure-1-menthylester und Brom in Chloroform bei 37° (McCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 453). — Kristalle (aus Alkohol). F: 93—93,5°. $[M]_D^{20}$: —76,0° (Benzol; c = 5).

α,β -Dibrom- β -[3-nitro-phenyl]-propionsäure, α,β -Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäure, höherschmelzendes 3-Nitro-zimtsäuredibromid $C_6H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (E I 204). B. Entsteht aus 3-Nitro-zimtsäure in fast quantitativer Ausbeute bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 100° (DANN, HOWARD, DAVIES, *Soc.* 1928, 607). — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger Natriumacetat-Lösung die kristallisierte und die ölige Form des β -Brom-3-nitro-styrols.

α,β -Dibrom- β -[4-nitro-phenyl]-propionsäure, α,β -Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure, 4-Nitro-zimtsäuredibromid $C_6H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 524; E I 205). B. Entsteht aus 4-Nitro-zimtsäure in fast quantitativer Ausbeute bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 100° (DANN, HOWARD, DAVIES, *Soc.* 1928, 607). — Gibt beim Erwärmen mit 30%iger wäßriger Natriumacetat-Lösung höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes β -Brom-4-nitro-styrol (D., H., D.); die Angaben von REICH, CHANG (*Helv.* 3, 239), wonach man beim Erwärmen von α,β -Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure mit wäßr. Natriumacetat-Lösung oder wäßr. Sodalösung die höherschmelzende, mit Natriumacetat in absol. Alkohol die niedrigerschmelzende Form erhält, konnten DANN, HOWARD, DAVIES nur bezüglich der Bildung der niedrigerschmelzenden Form bestätigen.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 524). Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in absol. Alkohol cis- und trans- α -Brom-4-nitro-zimtsäure-äthylester (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 236).

1-Menthylester $C_{19}H_{25}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Beim Behandeln von 4-Nitro-zimtsäure-1-menthylester mit Pyridin-hydrotribromid in Eisessig anfangs bei 3—6°, zuletzt bei 37° (McCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 453). — Kristalle. F: 48°.

Derivate der Monothiohydrozimtsäure.

Thiohydrozimtsäure-amid, β -Phenyl-thiopropionamid $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. B. Durch Behandeln von Hydrozimtsäure-amid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol, zuletzt bei 70—80° (KINDLER, *A.* 431, 209). Aus Hydrozimtsäure-nitril und Schwefelwasserstoff in absol. Alkohol bei 60° in Gegenwart von Natriumdisulfid unter 1,25—1,5 Atm. Druck (K., *A.* 431, 205) oder besser in Gegenwart von Natriumäthylat unter 1,75 Atm. Druck (K., *A.* 452, 118). — F: 87° (K., *A.* 431, 205). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther (K., *A.* 431, 205). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Alkohol oder Äther bei Gegenwart von Wasser γ,γ' -Diphenyl-dipropylamin und geringere Mengen γ -Phenyl-propylamin (K., *A.* 431, 213).

Thiohydrozimtsäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl- β -phenyl-thiopropionamid $C_{11}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von Propiophenon mit 1,1 Mol Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 140—150° (KINDLER, *Ar.* 1927, 408). Durch Behandeln von Hydrozimtsäure-dimethylamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol, zuletzt bei 70° bis 80° (K., *A.* 431, 209). — F: 55—56° (K., *Ar.* 1927, 408).

2. α - Phenyl - propionsäure, Methyl - phenyl - essigsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende α - Phenyl - propionsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung von inakt. α -Phenyl-propionsäure mit Hilfe von Strychnin (RAPER, *Soc.* 123, 2558). Eine schwach rechtsdrehende α -Phenyl-propionsäure findet sich in geringer Menge

im Hundeharn nach Verfütterung von inakt. α -Phenyl-propionsäure, neben rechtsdrehendem [α -Phenyl-propionyl]-glycin (KAY, R., *Biochem. J.* 16, 470). — Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{25}$: +81,1° (Alkohol; c = 3), +76,2° (Chloroform; c = 3) (R.). — Strychninsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). Das lufttrockene Salz zeigte $[\alpha]_D^{25}$: -15,5° (Alkohol, c = 4) (R.).

Rechtsdrehendes [α -Phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Bildung aus inakt. α -Phenyl-propionsäure im Organismus des Hundes (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 16, 470) s. im vorangehenden Artikel. Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden α -Phenyl-propionsäure und Glycin in alkal. Lösung (K., R.). — Krystalle (aus Wasser). F: 103°.

b) **Inakt. α -Phenyl-propionsäure, Hydratropasäure, Desoxytropasäure** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 524; E I 206). B. Durch Oxydation von Hydratropaldehyd mit Silberoxyd in Gegenwart eines geringen Überschusses an Natriumhydroxyd (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 16, 469). Aus der Natriumverbindung des Phenylessigsäure-benzylesters durch Einw. von Methyljodid in Äther oder Benzol und Verseifen des erhaltenen Benzylesters (RAMART, HALLER, *C. r.* 178, 1586). Bei der Hydrierung von Atropasäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HESS, WAHL, *B.* 55, 2000). — Kp: 260—262° (H., W.); Kp₂₄: 161° (RAPER, *Soc.* 128, 2558); Kp₁₅: 148° (RAM., HA.). Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 71; *Ж.* 60, 111. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (RAPER). — Wird im Organismus des Hundes zu etwa $\frac{2}{3}$ unter bevorzugtem Abbau der linksdrehenden Komponente oxydiert; der Rest wird als schwach rechtsdrehende α -Phenyl-propionsäure und rechtsdrehendes [α -Phenyl-propionyl]-glycin im Harn ausgeschieden (KAY, RAPER; RAPER, *Soc.* 128, 2557). Ist für Hunde nur schwach giftig (K., R.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 525). B. Aus Hydratropasäure und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (OLSSON, *Ph. Ch.* 125, 247). Beim Zufügen von 30%iger Kalilauge zu einer erwärmten Mischung aus der α -Form des Formylphenylessigesters und Dimethylsulfat (WISLIGENUS, v. SCHRÖTTER, *A.* 424, 221). — Schweres Öl. Kp: 229—230° (W., v. SCH.); Kp₃: 100,5° (O.). D₄¹⁵: 1,0216; n_D²⁰: 1,4943 (O.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 20°: O. Gibt beim Behandeln mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid und Kochen des Reaktionsgemisches mit Acetanhydrid 1.1.2-Triphenylpropen-(1) (ZIEGLER, GRABBE, ULRICH, *B.* 57, 1989 Anm. 19).

Bromid $C_9H_9OBr = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot COBr$. B. Beim Erwärmen von Hydratropasäure mit Thionylbromid auf dem Wasserbad (HESS, WAHL, *B.* 55, 2000). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. Kp₁₅: 106—107°. — Setzt sich mit kaltem Wasser nur langsam um.

Amid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 525). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -Phenyl-propylalkohol und wenig β -Phenyl-propylamin (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 282).

Inakt. [α -Phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 105° (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 16, 471).

α -Phenyl-propionitril, Hydratropasäurenitril, α -Phenäthylcyanid $C_9H_9N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (H 525; E I 206). B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von α -Phenäthylmagnesiumbromid mit Chloreyan in Äther (GRIGNARD, ONO, *Bl.* [4] 89, 1593). — Kp₁₅: 127—128°.

c) **Substitutionsprodukte von α -Phenyl-propionsäuren** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Inakt. α -Chlor- α -phenyl-propionsäure, dl- α -Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 525; E I 207). B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf inakt. α -Oxy- α -phenyl-propionsäure (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* 97 [1910], 1021).

Linksdrehender α -Chlor- α -phenyl-propionsäure-äthylester, l- α -Chlor-hydratropasäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 206, Z. 11 v. u.). Drehung in absol. Alkohol und in alkoh. Calciumchlorid-Lösung: WAGNER-JAUREGG, *M.* 58/54, 809.

Linksdrehende β -Chlor- α -phenyl-propionsäure, l- β -Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung von inakt. β -Chlor- α -phenyl-propionsäure mit Hilfe von Morphin in Methanol bei 42° (McKENZIE, STRATHERN, *Soc.* 127, 86). — Tafeln (aus Petroläther). F: 62,5—63,5°. $[\alpha]_D^{25}$: -122,6° (Benzol; c = 3,5); $[\alpha]_D^{25}$: -115,5° (Aceton; c = 3). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Sodalösung l-Tropasäure. Bei längerer Einw. von bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur entsteht l-Tropasäure-amid. — Morphinsalz. Prismen (aus Methanol).

Inakt. β -Chlor- α -phenyl-propionsäure, dl- β -Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$ (H 525; E I 207). Läßt sich mit Hilfe von Morphin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (McKENZIE, STRATHERN, *Soc.* 127, 86). Liefert bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Druck bei Zimmertemperatur dl-Tropasäure-amid. Beim

Kochen mit Natriummalonester in Alkohol entsteht 3-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester (v. BEZNAK, *Bio. Z.* 205, 417).

α,β -Dichlor- α -phenyl-propionsäure-chlorid, α,β -Dichlor-hydratropasäure-chlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot CCl(CH_2Cl) \cdot COCl$ (E I 207). B. Beim Erhitzen von Atropasäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* 380 [1911], 296).

α -Brom- α -phenyl-propionsäure, α -Brom-hydratropasäure, Methyl-phenyl-bromessigsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 525). Das aus Atrolactinsäure hergestellte Präparat von FITTIG, KAST (*A.* 206 [1880], 28) ist schwach rechtsdrehend; $[\alpha]_D: +1,52^\circ$ (Alkohol; $c = 1$) (WAGNER-JAUREGG, *M.* 53/54, 812).

β -Brom- α -phenyl-propionsäure, β -Brom-hydratropasäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CO_2H$ (H 526). Nadeln (aus Alkohol). F: $96-97^\circ$ (GADAMER, HAMMER, *Ar.* 259, 134).

3. 2-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Äthyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 526; E I 207). $D_4^{20}: 1,0413$ (KROLLPFEIFFER, *A.* 430, 216). $n_D^{20}: 1,5054$; $n_D^{25}: 1,5099$; $n_D^{30}: 1,5231$; $n_D^{40}: 1,5338$. Dichten und Brechungsindices einiger Lösungen in Chinolin: K.

4. o-Tolylessigsäure $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

o-Tolylacetonitril, 2-Methyl-benzylcyanid, o-Xyllylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 527). Zur Bildung aus o-Xyllylbromid (oder -chlorid) und Kaliumcyanid (H 527) vgl. MEISENHEIMER, *Mitarb.*, *A.* 468, 217.

o-Tolyl-nitroacetonitril bzw. o-Tolyl-isonitroacetonitril $C_9H_9O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$ (H 528). Zur Bildung aus o-Tolyl-acetonitril und Äthylnitrat (H 528) vgl. MEISENHEIMER, *Mitarb.*, *A.* 468, 217.

5. m-Tolylessigsäure $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

m-Tolylacetonitril, 3-Methyl-benzylcyanid, m-Xyllylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 528; E I 208). Zur Bildung aus m-Xyllylbromid (oder -chlorid) und Kaliumcyanid (H 528) vgl. TITLEY, *Soc.* 1926, 514; MEISENHEIMER, *Mitarb.*, *A.* 468, 217. — $Kp_{745}: 245-247^\circ$ (unter geringer Zersetzung); $Kp_{15}: 133^\circ$ (T., *Soc.* 1926, 514). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol β -m-Tolyl-äthylamin und m-Xylol (T., *Soc.* 1926, 516).

m-Tolyl-nitroacetonitril bzw. m-Tolyl-isonitroacetonitril $C_9H_9O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$ (H 529). Zur Bildung aus m-Tolyl-acetonitril und Äthyl-nitrat (H 529) vgl. MEISENHEIMER, *Mitarb.*, *A.* 468, 217.

6. 4-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Äthyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 529). B. Beim Behandeln von Äthylbenzol mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff anfangs unter starker Kühlung, zuletzt bei Zimmertemperatur, und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (SCHÖNBERG, KRAEMER, *B.* 55, 1189). Neben 4-Äthyl-benzylalkohol beim Behandeln von 4-Äthyl-benzaldehyd mit konz. Kalilauge (v. BRAUN, ENGEL, *A.* 436, 305). Durch Oxydation von 4-Äthyl-acetophenon mit alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur (KINDLER, *A.* 452, 102). — F: $113,5^\circ$ (korr.) (Kl.). — Liefert bei energischer Oxydation mit Permanganat Terephthalsäure (v. B., E.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. $Kp_{15}: 129-130^\circ$ (KINDLER, *A.* 452, 102). — Geschwindigkeit der Verseifung in 0,025 n-wässrig-alkoholischer Natronlauge bei 30° : K., *A.* 452, 103; *Ar.* 1929, 543.

7. p-Tolylessigsäure, 4-Methyl-phenylelessigsäure $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 530; E I 208). B. Beim Erhitzen von p-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-keton mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 138° (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* 59, 1039; *Ж.* 57, 438).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 530). $Kp_{20}: 124^\circ$ (KINDLER, *A.* 452, 108). — Geschwindigkeit der Verseifung in 0,02 n-alkoholisch-wässriger Natronlauge bei 30° : K., *A.* 452, 108; *Ar.* 1929, 544.

p-Tolylacetonitril, 4-Methyl-benzylcyanid, p-Xyllylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 530). B. Aus p-Xyllylchlorid oder -bromid (vgl. H 530) und Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol (TITLEY, *Soc.* 1926, 515; MEISENHEIMER, *Mitarb.*, *A.* 468, 217), besser aus p-Xyllylbromid und Kaliumcyanid in wässr. Aceton (v. BRAUN, WIRZ, *B.* 60, 105). — $Kp_{14}: 135^\circ$ (T.); $Kp_{15}: 122^\circ$ (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 657). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol β -p-Tolyl-äthylamin und wenig p-Xylol (T.). Liefert beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser p-Tolylacetaldehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1877). Beim Erwärmen mit Natriumamid in absol. Äther und Versetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid erhält man 4-Methyl-hydratropasäure-nitril; mit Äthyljodid entsteht in analoger Reaktion Äthyl-p-tolylessigsäure-nitril (R., W.).

p-Tolyl-nitroacetonitril bzw. p-Tolyl-isonitroacetonitril $C_7H_7O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2H) \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylacetonitril mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat-Lösung in Äther (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 217; vgl. M., WEIBEZAHN, *B.* 54, 3201). Das Natriumsalz entsteht aus p-Tolylfuroxan (F: 100—101°; Syst. Nr. 4492) beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge oder beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 57, 138). — Bei der Reduktion mit Zink in alkal. Lösung erhält man Oximino-p-tolylessigsäure-nitril (P., A.). Liefert beim Kochen mit 5%iger Natronlauge das Natriumsalz des p-Tolyl-nitromethans (M., Mitarb., *A.* 468, 217). — Natriumsalz $NaC_7H_7O_2N_2$. Blättchen (P., A.).

p-Tolylthioessigsäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-p-tolylthioacetamid $C_{11}H_{15}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-acetophenon mit 1,1 Mol Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 140—150° (KINDLER, *Ar.* 1927, 408). — F: 72°.

8. 1.3-Dimethyl-benzol-carbonsäure - (2), 2.6-Dimethyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2$, Formel I (H 531). Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-benzamid mit 100%iger Phosphorsäure auf 145—150° (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 602). Zur Bildung aus 4-Amino-2.6-dimethyl-benzoesäure nach NOYES (*Am.* 20, 813; H 531) vgl. HUFFERT, NOYES, *Am. Soc.* 43, 929. — Siedet bei 17 mm Druck bei 155—160°; ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (H., N., *Am. Soc.* 43, 930). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: H., N., *Am. Soc.* 43, 934. — Bei der Einw. von Natrium in siedendem Isoamylalkohol erhält man 2.6-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure und einen Rückstand, der bei der Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und nachfolgenden Reduktion mit Natriumamalgam in Natriumdicarbonat-Lösung in 2.6-Dimethyl-hexahydrobenzoesäure übergeht (H., N., *Am. Soc.* 43, 930). Wird bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure zu 2,8—3,5%, bei 64-stdg. Kochen mit Isoamylalkohol + konz. Schwefelsäure zu 5,5% verestert (H., N., *Am. Soc.* 43, 933).

2.6-Dimethyl-benzamid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-benzonitril mit konz. Schwefelsäure auf 75—80° (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 602). — Prismen (aus Benzol oder Wasser). F: 138,5—139° (korr.). Leicht löslich in Äther und Alkohol. Löslich in verd. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 145° bis 150° 2.6-Dimethyl-benzoesäure.

2.6-Dimethyl-benzonitril $C_9H_7N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CN$ (H 531). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 75—80° 2.6-Dimethyl-benzamid (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 602).

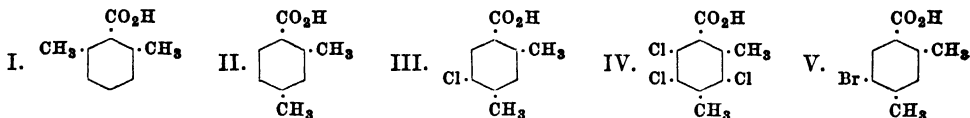
9. 2.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure - (1), 2.4-Dimethyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2$, Formel II (H 531; E I 209). *B.* Beim Eintragen von 1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (E II 6, 101) in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure (ZINCKE, NASSAUER bei v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2181). Durch Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf 2.4-Dimethyl-acetophenon bei 0° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2275, 2283). Beim Kochen von ω,ω,ω -Trichlor-2.4-dimethyl-acetophenon mit verd. Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 322).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid und Methanol (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2284). — F: —2° bis —1°. Kp_{760} : 232—233°.

2.4-Dimethyl-benzoylchlorid $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot COCl$ (H 532). *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-benzoesäure mit 1,1 Mol Thionylchlorid (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2284). — Kp_{760} : 234—236°; Kp_{15} : 113—115°. — 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid gibt bei der Chlorierung bei 180—220° im ultravioletten Licht bis zur Aufnahme von 3 Atomen Chlor ein Gemisch aus 2.4-Bis-chlormethyl-benzoylchlorid, 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid und wenig 2-Chlormethyl-4-dichlormethyl-benzoylchlorid (P., St., *Soc.* 127, 2278, 2289). Führt man die Reaktion bis zur Aufnahme von 4 Atomen Chlor weiter, so erhält man 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid in 60—70%iger Ausbeute (P., St., *Soc.* 127, 2280, 2291); bei der Aufnahme von 5 Atomen Chlor erhält man ein Gemisch aus etwa gleichen Mengen 4-Dichlormethyl-2-trichlormethyl-benzoylchlorid und 2-Dichlormethyl-4-trichlormethyl-benzoylchlorid, während bei der Aufnahme von 6 Atomen Chlor 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid entsteht (P., St., *Soc.* 127, 2281, 2293, 2295). In analoger Weise erhält man bei der Bromierung im Sonnenlicht bei 160° bis 180° oder besser im ultravioletten Licht bei 160° bzw. bei 150—190° je nach den Mengenverhältnissen 4-Methyl-2-brommethyl-benzoylbromid und wenig nicht rein erhaltenes 2-Methyl-4-brommethyl-benzoylbromid oder 2.4-Bis-brommethyl-benzoylbromid und sehr wenig nicht rein erhaltenes 2(oder 4)-Methyl-4(oder 2)-dibrommethyl-benzoylbromid (?) [nachgewiesen als Phenylhydrazon der 2(oder 4)-Methyl-4(oder 2)-formyl-benzoesäure] (P., St., *Soc.* 127, 2276, 2284, 2286).

5-Chlor-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_7O_2Cl$, Formel III. *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-2.4-dimethyl-butyrophenon mit verd. Chromschwefelsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* 119, 1891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

2.4-Bis-chlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_7OCl_3 = (CH_2Cl)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B. s. S. 350* im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein isoliert. — Geht beim Erwärmen mit Methanol und nachfolgenden Kochen des erhaltenen Esters in 5-Chlormethyl-phthalid über (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2278, 2289).



3.5.6-Trichlor-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_7O_2Cl_3$, Formel IV. *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BUREŠ, BOGGMANN, *Č. čsl. Léčárn.* 7 [1927], 279; *C. 1928 I*, 1171). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 191,5°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

3.5.6-Trichlor-2.4-dimethyl-benzonitril $C_9H_6NCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3 \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 2.5.6-Trichlor-4-amino-m-xylol mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (BUREŠ, BOGGMANN, *Č. čsl. Léčárn.* 7, 279; *C. 1928 I*, 1171). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 218°. — Riecht nach bitteren Mandeln.

2-Chlormethyl-4-dichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_6OCl_4 = CHCl_2 \cdot C_6H_3(CH_2Cl) \cdot COCl$. *B. s. S. 350* im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein erhalten. Geht beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in 5-Formyl-phthalid über (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2279, 2290).

2.4-Bis-dichlormethyl-benzoesäure $C_9H_6O_2Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid bei 60° (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2291). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 159–160°.

Methylester $C_{10}H_8O_2Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid und Methanol (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2291). — Öl. *Kp*₁₂: 186–188°. — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in 3-Chlor-5-dichlormethyl-phthalid über.

2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_6OCl_5 = (CHCl_2)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B. s. S. 350* im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Fast farbloses Öl. *Kp*₁₀: 192–193° (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2291). — An feuchter Luft ziemlich beständig. Liefert beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure auf 60° 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoesäure, oberhalb 60° tritt weitere Hydrolyse ein. Beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter Luftabschluß entsteht 2.4-Diformyl-benzoesäure.

4-Dichlormethyl-2-trichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_6OCl_6 = CHCl_2 \cdot C_6H_3(CCl_3) \cdot COCl$. *B. s. S. 350* im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein isoliert. — Gibt beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser und nachfolgenden Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Phenylhydrazon der 4-Formyl-phthalsäure (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2281, 2295).

2-Dichlormethyl-4-trichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_6OCl_6 = CCl_3 \cdot C_6H_3(CHCl_2) \cdot COCl$. *B. s. S. 350* im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein isoliert. — Gibt beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser 2-Formyl-terephthalsäure (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2281, 2293).

2.4-Bis-trichlormethyl-benzoesäure $C_9H_4O_2Cl_6 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 14-tägigem Aufbewahren von 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid mit wasserfreier Ameisensäure bei 60° (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2296). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 170–171°.

Methylester $C_{10}H_4O_2Cl_6 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid mit Methanol (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2296). — Viscose Flüssigkeit. *Kp*₁₅: ca. 210°. — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in 3.3-Dichlor-5-trichlormethyl-phthalid über. — Der Dampf riecht stechend und reizt zu Tränen.

2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_3OCl_7 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von 6 Atomen Chlor auf 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid im ultravioletten Licht bei 220° (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2282, 2295). — Farbloses Öl. *Kp*₁₅: 192–196°. — Gibt bei ca. 14-tägigem Aufbewahren mit wasserfreier Ameisensäure bei 60° 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoesäure. Beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser entsteht Trimellitsäure.

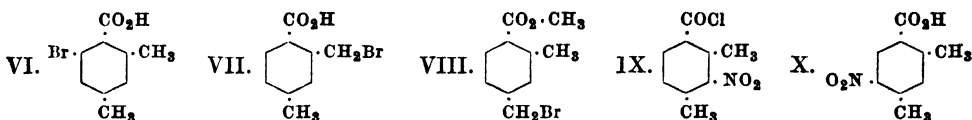
2.4-Bis-trichlormethyl-benzamid $C_9H_5ONCl_6 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid und Ammoniak in Benzol (PERKIN, STONE, *Soc. 127*, 2296). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 175–176° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_7O_2Br$, Formel V (H 533). Das von SÜSSENGUTH (A. 215, 244; H 533) durch Oxydation von 5-Brom-pseudocumulon erhaltene Präparat war nach FISHER, WALLING (*Am. Soc.* 57 [1935], 1700) ein Gemisch aus 5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure und 4-Brom-2.5-dimethyl-benzoesäure. — *B.* 5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure entsteht bei

der Einw. von überschüssiger oder Natriumbromat enthaltender Natriumhypobromit-Lösung auf 2,4-Dimethyl-acetophenon bei 0°, neben überwiegenden Mengen 2,4-Dimethyl-benzoesäure (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2275, 2283; vgl. F., GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 719). Bei der Einw. von überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung auf ω -Chlor-2,4-dimethyl-acetophenon (F., GR.). Aus 2,4-Dimethyl-benzoesäure bei längerem Aufbewahren mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Eisenpulver und etwas Jod und nachfolgendem 24-stdg. Erhitzen auf 100° (F., GR.; vgl. GUNTER, *B.* 17 [1884], 1608) oder beim Behandeln mit überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (F., GR.). Neben dem Amid bei kurzem Kochen des Nitrils mit ca. 70%iger Schwefelsäure (F., GR.). — F: 180° (P., ST.), 180—181° (F., GR.).

5-Brom-2,4-dimethyl-benzamid $C_9H_{10}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus wäBr. Methanol). F: 197,5—198,5° (FISHER, GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 719).

5-Brom-2,4-dimethyl-benzonitril $C_9H_8NBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 6-Brom-4-amino-m-xylol (5-Brom-2,4-dimethyl-anilin) nach SANDMEYER (FISHER, GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 718). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 88—89°.



6-Brom-2,4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_8O_2Br$, Formel VI (H 533). Die von PERKIN, STONE (*Soc.* 127, 2283) bei der Einw. von überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung auf 2,4-Dimethyl-acetophenon erhaltene und als 6-Brom-2,4-dimethyl-benzoesäure aufgefaßte Verbindung war 5-Brom-2,4-dimethyl-benzoesäure (s. o.) (FISHER, GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 718). — *B.* Durch Verseifen des Nitrils mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7 [1927], 266; *C.* 1928 I, 1171). — Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 186° (B., M.-B.). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B., M.-B.). — Quecksilbersalz. Amorphes Pulver (B., M.-B.).

Methylester $C_{10}H_{11}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-2,4-dimethyl-benzoesäure mit Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 266; *C.* 1928 I, 1171). — Nadeln (aus Chloroform). F: 174°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 267; *C.* 1928 I, 1171). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 176°.

Propylester $C_{12}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 267; *C.* 1928 I, 1171). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform). F: 178°.

Isobutylester $C_{13}H_{17}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 267; *C.* 1928 I, 1171). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Isoamylester $C_{14}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 268; *C.* 1928 I, 1171). — Blättchen (aus Chloroform). F: 181°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

6-Brom-2,4-dimethyl-benzonitril $C_9H_8NBr = (CH_3)_2C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 5-Brom-4-amino-m-xylol (6-Brom-2,4-dimethyl-anilin) mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* 50, 2287; FABER, NAUTA, *R.* 62 [1943], 478, 479). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87° (WH., TH.; F., N.)¹⁾.

4-Methyl-2-brommethyl-benzoesäure $C_9H_8O_2Br$, Formel VII. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf das Bromid unterhalb 15° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2284). — Nadeln (aus Ligroin). F: 143—145°.

Methylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bromid und kaltem Methanol (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2285). — Prismen (aus Ligroin). F: 62—63°. — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in 5-Methyl-phthalid über. — Die Dämpfe reizen zum Niesen.

Bromid $C_9H_8OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CH_2Br) \cdot COBr$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Brom auf 2,4-Dimethyl-benzoylchlorid im Sonnenlicht bei 160—180° oder schneller

¹⁾ BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ (*Č. ěsl. Lékárn.* 7, 265; *C.* 1928 I, 1171) geben für ein ebenso dargestelltes Präparat den Schmelzpunkt 218° an.

im ultravioletten Licht bei 160° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2284). — Nicht ganz rein erhalten. Grünliches Öl. K_{p15} : 169—171°. — Wird von feuchter Luft rasch zersetzt. Liefert bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure unterhalb 15° 4-Methyl-2-brommethyl-benzoessäure.

2-Methyl-4-brommethyl-benzoessäuremethylester $C_{10}H_{11}O_2Br$, Formel VIII. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Methyl-2-brommethyl-benzoessäure-methylester durch Einw. von 1 Mol Brom auf 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid bei 160—180° im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht und Behandeln der bei 160—180° (15 mm) übergehenden Anteile des Reaktionsprodukts mit kaltem Methanol; man führt den entstandenen 4-Methyl-2-brommethyl-benzoessäure-methylester durch Kochen unter gewöhnlichem Druck in 5-Methyl-phthalid über und isoliert 2-Methyl-4-brommethyl-benzoessäure-methylester durch Lösen in Petroläther (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2285). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 55—56°. Löslich in Petroläther. — Gibt beim Kochen unter gewöhnlichem Druck kein Methylbromid ab. Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2-Methyl-4-oxymethyl-benzoessäure und sehr wenig 3.3'-Dimethyl-dibenzyläther-dicarbonssäure-(4.4').

2.4-Bis-brommethyl-benzoessäure $C_8H_8O_2Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf 2.4-Bis-brommethyl-benzoylbromid in der Kälte (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2286). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 158°. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, 5-Cyanmethyl-phthalid.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Bis-brommethyl-benzoylbromid und Methanol in der Kälte (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2287). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 83—84°. — Beim Erhitzen zum Sieden entsteht 5-Brommethyl-phthalid. — Die Dämpfe riechen stechend und reizen zum Niesen, die Lösungen wirken ätzend auf die Haut.

Bromid $C_8H_7OBr_2 = (CH_2Br)_2C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Brom zu 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid bei 150—190° im ultravioletten Licht (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2286). — Grüner, an feuchter Luft rauchender Sirup. K_{p15} : 223—228°. — Beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser entsteht 5-Oxymethyl-phthalid. Liefert bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure in der Kälte 2.4-Bis-brommethyl-benzoessäure.

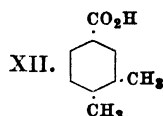
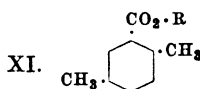
3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoylchlorid $C_9H_8O_2Cl$, Formel IX. *B.* Aus 3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoessäure (E I 209) und PCl_5 in Benzol auf dem Wasserbad (CHARDONNENS, *Helv.* 12, 659).

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoessäure $C_9H_8O_4N$, Formel X (H 534). *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-2.4-dimethyl-butyrphenon mit verd. Chromschwefelsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* 119, 1890). Durch Verseifen des Nitrils (E I 209) mit 70%iger Schwefelsäure (CHARDONNENS, *Helv.* 12, 658).

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoylchlorid $C_9H_8O_2Cl = (CH_3)_2C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoessäure ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (BAUER, BECKER, *Arb. Staatsinst. exp. Therap.* Nr. 21 [1928], S. 17; *C.* 1929 I, 2970) oder in siedendem Benzol (CHARDONNENS, *Helv.* 12, 658). — *F.*: ca. 58° (B., B.).

10. 1.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.5-Dimethyl-benzoessäure $C_9H_{10}O_2$, Formel XI (R = H).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2$, Formel XI (R = C_2H_5). D_{15}^{20} : 1,0174; n_D^{20} : 1,5041; n_D^{25} : 1,5087; n_D^{30} : 1,5202; n_D^{35} : 1,5303 (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 18).

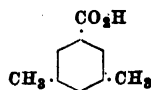


3.4.6-Trichlor-2.5-dimethyl-benzonitril $C_9H_6NCl_3 = (CH_3)_2C_6H_3Cl_3 \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von diazotiertem 3.4.6-Trichlor-2.5-dimethyl-anilin mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (BUREŠ, RUBEŠ, *C.* 1929 I, 507). — Grüne Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.*: 213°. Leicht löslich in Äther und Petroläther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

11. 1.2-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(4), 3.4-Dimethyl-benzoessäure $C_9H_{10}O_2$, Formel XII (H 535; E I 210). *B.* Durch Kochen von ω,ω,ω -Trichlor-3.4-dimethyl-acetophenon mit verd. Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 320). — Darstellung durch Umsetzung von o-Xylol mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (E I 210) und Hydrolyse des entstandenen Chlorids mit siedender verdünnter Salzsäure: COFFEY, *R.* 42, 426. — *F.*: 166,5° (korr.) (C.). — Gibt bei der Sulfurierung mit 3 Tln. gekühltem 33%igem Oleum 3.4-Dimethyl-benzoessäure-sulfonsäure-(5) (C., *R.* 42, 1027). Beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat auf 130—170° und Behandeln des erhaltenen Gemisches von Anhydro-2- und 6-hydroxymercuri-3.4-dimethyl-benzoessäure mit 33%igem Oleum unter Eiskühlung erhält man 3.4-Dimethyl-benzoessäure-sulfonsäure-(2) und 3.4-Dimethyl-benzoessäure-sulfonsäure-(6) (C., *R.* 42, 429—431).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. D_{15}^{20} : 1,0286; n_D^{20} : 1,5120; n_D^{25} : 1,5168; n_D^{30} : 1,5288; n_D^{35} : 1,5396 (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 18).

12. **3.5-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dimethylbenzoesäure, Mesitylensäure** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 536; E I 210). B. In geringer Menge beim Einleiten von Sauerstoff in Mesitylen bei 100° in diffusum Licht (STEPHENS, *Am. Soc.* 48, 1826).



Amid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 536). Liefert beim Behandeln mit alkal. Hypobromit-Lösung 5-Amino-m-xylol (HALLER, ADAMS, WHERRY, *Am. Soc.* 42, 1841). [KOBEL]

4. Carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. **3-Phenyl-propan-carbonsäure-(1), γ -Phenyl-buttersäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 539; E I 211). B. und Darst. Aus β -Benzoyl-propionsäure durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10–15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* 148, 314), durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLL-PFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 624; OVERBAUGH, Mitarb., *Org. Synth.* 15 [1935], 64), zweckmäßig unter Zusatz von Toluol (Ausbeute 90%) (MARTIN, *Am. Soc.* 58 [1936], 1438; *Org. Synth.* 17 [1937], 97; Coll. Vol. II [1943], 499), oder durch 5-stdg. Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat auf 180° (Ausbeute 94%) (STAUDINGER, MÜLLER, *B.* 56, 713). Beim Erhitzen von β -Phenäthyl-brommalonsäure mit 2 Mol Pyridin auf 160–180° (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2745). Durch Erwärmen von Propiolsäureäthylester und Benzoesäureäthylester mit Natrium in Äther auf dem Wasserbad, Hydrolyse der neutralen Anteile des Reaktionsprodukts mit kalter methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgende Reduktion mit amalgamiertem Zink in saurer Lösung (INGOLD, *Soc.* 127, 1205). In mäßiger Ausbeute bei 12-stdg. Erhitzen von 6-Oxo-3-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160–170° (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 147). — Röntgenographische Untersuchung: PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] 3, 1257; *C.* 1927 II, 668. F: 50°; Kp_{13} : 170° (SK., SCH.). — Bei der Oxydation mit Permanganat (vgl. E I 211) in Kaliumcarbonat-Lösung wurde Benzoylameisensäure nur bei einem Teil der Versuche erhalten (SK., SCH.). γ -Phenyl-buttersäure wird durch konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht verändert (ARTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1756, 1761); beim Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht α -Tetralon (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 624). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei –10° 7-Nitro-tetralon-(1) (v. BRAUN, *A.* 451, 40). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* 1926 I, 80. — Zur Umwandlung in Phenacetursäure im Organismus des Hundes (H 539) vgl. noch RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 190, 192, 195; SWEET, QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 531.

γ -Phenyl-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 211). B. Durch Reduktion von β -Benzoyl-propionsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1427). — Kp_{10} : 144–147° (HERSHBERG, FIESER, *Org. Synth.* 18 [1938], 26; Coll. Vol. II [1943], 196); Kp_{14} : 137–138° (KINDLER, *A.* 452, 112); Kp_{12} : 135–136° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 138). D_4^{25} : 1,0015; n_D^{25} : 1,4903; $n_{D,57}^{25}$: 1,4940; n_D^{35} : 1,5032; n_D^{45} : 1,5111 (v. AU., M.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,024 n-wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 112; *Ar.* 1929, 544. Gibt mit Isoamylformiat in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther γ -Phenyl- α -oxymethylen-buttersäure-äthylester (Syst. Nr. 1292); in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Äther erfolgt keine Reaktion (v. AU., M., *J. pr.* [2] 109, 127, 145). Liefert mit Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat-Lösung in Äther γ -Phenyl- α -äthoxalyl-buttersäure-äthylester (v. AU., M., *J. pr.* [2] 109, 138).

γ -Phenyl-butyrylchlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$ (H 539; E I 211). B. Aus der Säure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (AMAGAT, *Bl.* [4] 41, 943). — Kp_{13} : 140–142°.

γ -Phenyl-buttersäure-äthylamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. F: 36° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 453, 139). Kp_{13} : 190–192°.

γ -Phenyl-butyronitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$ (E I 211). Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm.: KINDLER, *A.* 450, 8; 452, 118; *Ar.* 1929, 547.

γ -[4-Chlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von 6-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160–170° (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 149). — Krystalle (aus Ligroin). F: 62°. Kp_{12} : 185°.

α,α -Dichlor- γ -phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen des Äthylamids mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 453, 139). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90°.

Äthylamid $C_{12}H_{15}ONCl_2 = C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Durch Erwärmen von α,α -Dichlor- γ -phenyl-buttersäure-äthylimidchlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 453, 139). — Öl. Kp_{12} : 187–188°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° α,α -Dichlor- γ -phenyl-buttersäure und chlorärmere, ölige Produkte.

α,α -Dichlor- γ -phenyl-buttersäure-äthylimidchlorid $C_{12}H_{14}NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl:N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von γ -Phenyl-buttersäure-äthylamid mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 139). — Gelbes Öl. Kp_{18} : 170—172°. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser α,α -Dichlor- γ -phenyl-buttersäure-äthylamid.

α -Brom- γ -phenyl-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 539). Erstarzt nicht in Kältemischung; Kp_9 : 183° (LINSTEAD, WILLIAMS, Soc. 1926, 2745).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von α -Brom- γ -phenyl-buttersäure mit alkoh. Schwefelsäure (v. BRAUN, B. 56, 2181). — Schwach gelbe, fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14} : 157°.

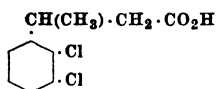
γ -Phenyl-thiobutyramid $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus γ -Phenyl-butyronitril und Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. (KINDLER, A. 452, 118). — Gelbliche Krystalle. *F.*: 62° (korr.). Leicht löslich in Alkohol.

2. 2-Phenyl-propan-carbonsäure-(1), β -Phenyl-buttersäure, β -Methylhydrozimtsäure $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 540). *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von β -Phenyl-buttersäure-diphenylamid (Syst. Nr. 1611) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge auf 90° (MAXIM, Bulet. Soc. chim. România 10, 97; C. 1929 I, 2162). — *F.*: 40°; Kp : 270° (M.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur sowie bei 100° 3-Methyl-hydrindon-(1) (E II 7, 295) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, Soc. 125, 2191).

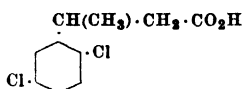
Diäthylamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Crotonsäure-diäthylamid und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, Bulet. Soc. chim. România 10, 97; C. 1929 I, 2161). Durch Einw. von Diäthylamin auf β -Phenyl-butyrylchlorid (E I 211) in Benzol (M.). — Kp_{23} : 184°.

β -[2-Chlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter β -[2-Amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970). — *F.*: 60°. Kp_{13} : 150°.

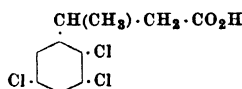
Chlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{20} : 140° (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970). — Liefert mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 4-Chlor-3-methyl-hydrindon-(1).



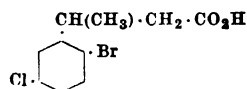
I.



II.



III.



IV.

β -[2,3-Dichlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, Formel I. *B.* Aus diazotierter β -[3-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970, 1972). — Prismen (aus verd. Essigsäure). *F.*: 115°.

Chlorid $C_{10}H_9OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{15} : 180° (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970).

β -[2,5-Dichlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, Formel II. *B.* Aus diazotierter β -[5-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970). — *F.*: 71°. Kp_{15} : 180°.

Chlorid $C_{10}H_9OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{15} : 160° (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970).

β -[2,3,5-Trichlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_8O_2Cl_3$, Formel III. *B.* Aus diazotierter β -[3,5-Dichlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970). — Prismen (aus verd. Essigsäure). *F.*: 115—116°. Kp_{15} : 190°.

Chlorid $C_{10}H_7OCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{15} : 160° (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970).

β -[5-Chlor-2-brom-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2ClBr$, Formel IV. *B.* Aus diazotierter β -[5-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-bromid-Lösung (MAYER, Mitarb., B. 61, 1970). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 87°. Kp_{15} : 200°.

3. 1-Phenyl-propan-carbonsäure (1), α -Phenyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-essigsäure $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 541; E I 212). *B.* Durch Kochen des Nitrils mit ca. 20%iger alkoholischer Kalilauge (RISING, *Am. Soc.* 42, 135). Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Äthylphenylmalonsäure-diäthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (TASSILY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* 186, 150). Beim Kochen von α -Phenyl- α -formyl-buttersäure-äthylester mit alkoh. Natronlauge (WISLICIENUS, v. SCHRÖTTER, *A.* 424, 230). — *F*: 43° (Rl., ZEE, *Am. Soc.* 50, 1211), 47,5° (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1201). *Kp*₁₃: 155—160° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 268). Löslich in kaltem Benzol (T., B., D.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 541). *B.* Beim Erwärmen von α -Phenyl-buttersäure-iminomethyläther-hydrochlorid mit Wasser auf 40° (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 50, 1211). — Nadeln. *F*: 77—78°. *Kp*: 225—226° (unkorr.). — Gibt mit Natrium in Äther eine amorphe Natriumverbindung $NaC_{11}H_{13}O_2$, die sich mit Chlorameisensäure-methylester in Äther zu Äthylphenylmalonsäure-dimethylester umsetzt.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus „Kalium-phenylessigester“ (S. 297) und Äthylbromid in Äther (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1201). — *Kp*₁₅: ca. 135°.

α -Phenyl-butyramid, Äthyl-phenyl-acetamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 212). *B.* Beim Kochen von α -Phenyl-butyronitril mit 85%iger Schwefelsäure oder ca. 55%iger alkoholischer Kalilauge (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 269). — *F*: 84° bis 86°; *Kp*₁₆: 185° (R.-L., A.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in Toluol β -Phenyl-butylalkohol und wenig β -Phenyl-butylamin (R.-L., A., *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 281, 284). Bei der Umsetzung mit 4 Mol Butylmagnesiumbromid in Äther entsteht 3-Phenyl-octanon-4 (LÉVY, JULLEN, *Bl.* [4] 45, 942, 947).

α -Phenyl-buttersäure-iminomethyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_3$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}ON + HCl$. *B.* Aus α -Phenyl-butyronitril, Methanol und Chlorwasserstoff in Äther bei —5° bis —10° (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 50, 1210). Krystalle. *F*: 92°. Zersetzt sich etwas beim Aufbewahren. Liefert beim Erwärmen mit Wasser auf 40° α -Phenyl-buttersäure-methylester.

α -Phenyl-butyronitril, Äthyl-phenyl-acetonitril, α -Äthyl-benzylcyanid $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$ (H 541; E I 212). Zur Bildung aus Benzylcyanid, Natriumamid und Äthyljodid in Äther (E I 212) vgl. RISING, *Am. Soc.* 42, 134; R., ZEE, *Am. Soc.* 49, 542; 50, 1210. — *Kp*₉: 141—143° (GRIGNARD, ONO, *Bl.* [4] 39, 1593). — Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° α -[4-Nitro-phenyl]-butyronitril (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] 41, 451). Die Natriumverbindung (s. u.) gibt beim Behandeln mit kalter 50%iger Schwefelsäure Blausäure und α, α' -Diäthylstilben (*F*: 89—90°) (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 50, 1706). α -Phenyl-butyronitril gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Äther α -Methyl- α -äthyl-benzylcyanid; reagiert analog mit Benzylchlorid (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1424; *A. ch.* [10] 2, 8, 10). Die Natriumverbindung liefert mit Chlorameisensäure-methylester α -Phenyl- α -cyan-buttersäure-methylester (R., Z., *Am. Soc.* 49, 544; 50, 1706). — Natriumverbindung $NaC_{10}H_{10}N$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf α -Phenyl-butyronitril in trockenem Äther (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 49, 543; 50, 1706). Sehr empfindlich gegen Wasser und Kohlendioxyd.

α -[4-Nitro-phenyl]-buttersäure, Äthyl-[4-nitro-phenyl]-essigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Morphin in wäßr. Lösung; das Morphinsalz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus, das der linksdrehenden Form bleibt in Lösung (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] 41, 453). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). *F*: 108—109°. $[\alpha]_D$: +53,3° (Alkohol; *c* = 1,5). — Morphinsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

b) Linksdrehende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Optisch nicht einheitlich. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D$: —38,7° (Alkohol; *c* = 1,5) (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] 41, 454).

c) Inaktive Form. *B.* Aus dem Nitril durch Kochen mit ca. 60%iger Schwefelsäure (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] 41, 451). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). *F*: 122—123°. Leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Läßt sich mit Hilfe von Morphin in wäßr. Lösung in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure.

Inakt. α -[4-Nitro-phenyl]-butyramid $C_{10}H_{13}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung der Säure mit Thionylchlorid und Eintragen der äther. Lösung des Chlorids in konz. Ammoniak (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] 41, 453). — Hellgelbe Nadeln (aus sehr verd. Ammoniak). *F*: 139—140°.

Inakt. α -[4-Nitro-phenyl]-butyronitril $C_{10}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Nitrieren von α -Phenyl-butyronitril mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] 41, 451). — Ölig.

4. **1-Phenyl-propan-carbonsäure-(2), β -Phenyl-isobuttersäure, Methyl-benzyl-essigsäure, α -Benzyl-propionsäure, α -Methyl-hydrozimtsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende Methyl-benzyl-essigsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 542). Zur Drehung der unverdünnten Substanz vgl. JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175; W., DRIFFS, *Am. Soc.* 55 [1933], 1704).

Rechtsdrehender Methyl-benzyl-essigsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von rechtsdrehender Methyl-benzyl-essigsäure in absol. Methanol bei 0–30° (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175). — Angenehm riechende Flüssigkeit. α_D^{20} : +26,75° (unverdünnt; l = 10 cm).

Rechtsdrehendes Methyl-benzyl-acetylchlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ (H 542). Kp_2 : 105° (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 178). α_D^{20} : +12,70° (unverdünnt; l = 5 cm).

Rechtsdrehende Methyl-benzyl-acethydroxamsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. B. Durch Umsetzung von rechtsdrehendem Methyl-benzyl-essigsäure-methylester mit Hydroxylamin und Natriumäthylat-Lösung (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 121,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +63,2° (Alkohol; c = 2,6). Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Essigester und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin und Benzol. — Natriumsalz. Krystalle. — Kupfersalz. Schwer löslich in Wasser.

Rechtsdrehendes Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus rechtsdrehender Methyl-benzyl-acethydroxamsäure und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung mit Wasser (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 177). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 115,5–116,5° (J., W.; W., DRIFFS, *Am. Soc.* 55 [1933], 1704). $[\alpha]_{589}^{20}$: +59,5°; $[\alpha]_D^{20}$: +76,7°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +92,1°; $[\alpha]_{528}^{20}$: +120,2° (Alkohol; c = 4) (W., D.). Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Äther und in heißem Benzol und Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser (J., W.). Löst sich sehr schwer in kalter Natronlauge; beim Erwärmen tritt Umlagerung ein (J., W.). — Kaliumsalz. B. Aus rechtsdrehendem Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther bei –12° (W., D.). Krystallin. Liefert beim Kochen mit Benzol rechtsdrehendes [β -Phenyl-isopropyl]-isocyanat (W., D.).

Rechtsdrehendes Methyl-benzyl-essigsäure-azid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N_3$. B. Aus rechtsdrehendem Methyl-benzyl-acetylchlorid und Natriumazid in Äther bei 0–5° (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 178). — Flüssigkeit. Zersetzt sich bei ca. 10°. α_D^{20} : +30,77° (unverdünnt; l = 5 cm). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Benzol auf 35° rechtsdrehendes [β -Phenyl-isopropyl]-isocyanat.

b) **Links-drehende Methyl-benzyl-essigsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 542). Höchste beobachtete Drehung α_D^{20} : –9,56° (unverdünnt; l = 10 cm) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175).

Links-drehender Methyl-benzyl-essigsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Höchste beobachtete Drehung α_D^{20} : –12,66° (unverdünnt; l = 10 cm) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175).

Links-drehende Methyl-benzyl-acethydroxamsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. B. Analog der rechtsdrehenden Form (s. o.) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 176). — Nicht rein erhalten. F: 118,5–120°. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D^{20}$: –31,1° (Alkohol; c = 2,2).

Links-drehendes Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Analog der rechtsdrehenden Form (s. o.) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 177). — Nicht rein erhalten. F: 114–116°.

c) **Inakt. Methyl-benzyl-essigsäure, inakt. β -Phenyl-isobuttersäure, inakt. α -Methyl-hydrozimtsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 542). Darstellung durch Erhitzen von α -Methyl- α -benzyl-acetessigester mit Kalilauge (H 542): JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 174. — Kp_{11} : 155–156° (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 157); Kp_2 : 150–152° (korr.) (BEIDE, SUDBOROUGH, *J. Indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; C. 1926 I, 80). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder bei 100° 2-Methyl-hydrindon-(1) (E II 7, 296) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2191). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BH., S., *J. Indian Inst. Sci.* [A] 8, 114. — Wird im Organismus des Hundes und der Katze nach subcutaner Injektion des Natriumsalzes unter intermediärer Bildung von α -Methyl-zimtsäure (F: 74°) zu Benzoesäure oxydiert, die größtenteils in Form von Hippursäure ausgeschieden wird (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 157).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 542; E I 212). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Gegenwart von Phosphatpuffer (pH 7,0) bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534.

Inakt. Methyl-benzyl-acethydroxamsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (S. 357) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 176). — Krystalle. *F.*: 124,4°. Zeigt dieselbe Löslichkeit wie die rechtsdrehende Form.

Inakt. Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus inakt. Methyl-benzyl-acethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Kalilauge oder besser bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung mit Wasser (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 176). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). *F.*: 119—119,5°. — Kaliumsalz. Krystalle. Zersetzt sich an der Luft spontan unter Bildung von [β -Phenyl-isopropyl]-isocyanat(?), das bei Einw. von Wasser in *N,N'*-Bis-[[β -phenyl-isopropyl]-harnstoff] übergeht. Wird durch viel Alkohol oder überschüssige Kaliumäthylat-Lösung gespalten.

Inakt. Methyl-benzyl-essigsäure-azid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (S. 357) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 179). — Geschwindigkeit der Zersetzung in Benzol bei 35°: *J., W., Am. Soc.* 48, 180.

β -Brom- β -phenyl-isobuttersäure, β -Brom- α -methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. E I 212). *B.* Durch Einw. von bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig auf α -Methyl-zimtsäure im Rohr bei 100° (SIMONSEN, *Soc.* 117, 569). — Prismen (aus Ameisensäure). *F.*: 168—170°. — Gibt beim Behandeln mit kalter verdünnter Natriumdicarbonat-Lösung Propenylbenzol.

β' -Brom- β -phenyl-isobuttersäure, α -Brommethyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH(CH_3Br) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α -Benzyl-acrylsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (SIMONSEN, *Soc.* 117, 568). — Nicht ganz rein erhalten. Viscoscs Öl. Löst sich in Kalilauge oder Ammoniak leicht auf; die Lösungen trüben sich beim Erwärmen. — Liefert bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak in der Kälte quantitativ β' -Amino- β -phenyl-isobuttersäure.

α - β -Dibrom- β -phenyl-isobuttersäure, α -Methyl-zimtsäure-dibromid $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 543). Ein linksdrehendes Präparat, das E. ERLÉNMEYER, H. ERLÉNMEYER (*Bio. Z.* 183, 62) aus α -Methyl-zimtsäure durch Kochen mit d-Fructose und Zinkoxyd in Wasser und Behandeln des Rückstandes mit Brom in Chloroform erhielten, ist wahrscheinlich mit optisch aktivem Material verunreinigt gewesen (vgl. EBERT, KORTÜM, *B.* 64 [1931], 350—357). — α - β -Dibrom- β -phenyl-isobuttersäure gibt bei der Behandlung mit kalter Sodaaflösung 1-Brom-1-phenyl-propen-(1) (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* 54, 481).

α - β' -Dibrom- β -phenyl-isobuttersäure, α -Benzyl-acrylsäure-dibromid $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von Brom auf α -Benzyl-acrylsäure in Chloroform (SIMONSEN, *Soc.* 117, 568; MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3495). — Nadeln (aus Chloroform oder verd. Essigsäure). *F.*: 145—146° (S.), 145° (M., G.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam inakt. β -Phenyl-isobuttersäure (S.).

β -Chlor- α -Jod- β -phenyl-isobuttersäure, α -Methyl-zimtsäure-chlorojodid $C_{10}H_{10}O_2ClI = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHI(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei ca. 15-stdg. Einw. von 1,25 Mol Chlorjod auf α -Methyl-zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2255). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F.*: 104—105° (Zers.). — Liefert bei längerer Einw. von Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat α -Jod- β -methoxy- β -phenyl-isobuttersäure.

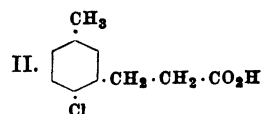
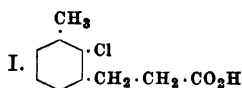
5. 2-Phenyl-propan-carbonsäure-(2), α -Phenyl-isobuttersäure, Dimethyl-phenyl-essigsäure $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 543; E I 213). *B.* Beim Behandeln von [α -Phenyl-isopropyl]-kalium mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* 437, 255). — Krystalle (aus Petroläther). — $AgC_{10}H_{11}O_2$.

Isoamylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$. *B.* Durch Erhitzen von α -Phenyl-isobutyramid (E I 213) mit Isoamylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 150° (DARZENS, LÉVY, *C. r.* 189, 1288). — Kp_{10} : 155°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol 2-Methyl-2-phenyl-propanol-(1).

α -Phenyl-isobutyronitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (H 544; E I 213). *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Dimethylsulfat auf Benzylcyanid in siedendem Benzol (DARZENS, LÉVY, *C. r.* 189, 1288). — Kp_{14} : 115—116°.

6. β -*m*-Tolyl-propionsäure, 3-Methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 544). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 145° entsteht nicht ein Gemisch von 5- und 7-Methyl-hydrindon-(1) (v. MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1899; YOUNG, *B.* 25, 2108), sondern einheitliches 5-Methyl-hydrindon-(1) (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 288). 5-Methyl-hydrindon bildet sich auch beim Behandeln des nicht näher beschriebenen Chlorids mit Aluminiumchlorid (v. B., M., R.).

β -[2-Chlor-3-methyl-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-3-methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Cl$, Formel I. B. Beim Behandeln von diazotierter β -[2-Amino-3-methyl-phenyl]-propionsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., B. 61, 1972). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.



Chlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. K_{P18} : 140—146° (MAYER, Mitarb., B. 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Chlor-5-methyl-hydrindon-(1).

β -[6-Chlor-3-methyl-phenyl]-propionsäure, 6-Chlor-3-methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Cl$, Formel II. B. Analog 2-Chlor-3-methyl-hydrozimtsäure (MAYER, Mitarb., B. 61, 1972). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 93°.

Chlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Siedet unter 18 mm Druck bei 160° bis 168° (MAYER, Mitarb., B. 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Chlor-7-methyl-hydrindon-(1).

7. **4-Propyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Propyl-benzoesäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-[β,γ -Dibrom-propyl]-benzoesäure, Dibromid der 4-Allyl-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus 4-Allyl-benzoesäure und Brom in Chloroform (QUELET, Bl. [4] 46, 266). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Sehr schwer löslich in Chloroform.

8. **β -p-Tolyl-propionsäure, 4-Methyl-hydrozimtsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 545; E I 213). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung 4-Carboxy-hydrozimtsäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 150).

Nitril, β -p-Tolyl-äthylcyanid $C_{10}H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus β -p-Tolyl-äthylbromid und Kaliumcyanid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, WIRZ, B. 60, 107). — K_{P15} : 137°.

9. **4-Isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Isopropyl-benzoesäure, Cuminsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 546; E I 213). B. Neben anderen Produkten aus p-Cymol beim Erhitzen mit Luft unter Druck auf 210° in Gegenwart von Sodalösung (SCHRADER, Abh. Kenntnis Kohle 4, 329; C. 1921 I, 537), bei 14-tägigem Einleiten von Sauerstoff bei 80—104° unter Ausschluß von Wasser (STEPHENS, Am. Soc. 48, 1826, 2921) und bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxid-Anoden in 1n-Schwefelsäure bei 90° oder in Aceton + verd. Schwefelsäure unter Kühlung (FICHTER, MEYER, Helv. 8, 285). Bei der Einw. von Kohlendioxid auf 4-Isopropyl-phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung mit Eis (BERT, C. r. 177, 453; Bl. [4] 87, 1400). Beim Erwärmen von 4-Isopropyl-phenylglyoxylsäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (B., Bl. [4] 87, 1404). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,2 \times 10^{-5}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BODFORSS, Ph. Ch. 102, 46).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Cuminsäurechlorid und Methanol in Pyridin (BERT, Bl. [4] 87, 1404). — Flüssigkeit von angenehmem, anhaftendem Geruch. K_{P14} : 126°. D_4^{20} : 1,018. n_D^{20} : 1,515.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 547). $K_{P13,5}$: 134,5° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 1,000. n_D^{20} : 1,508.

Propylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. K_{P14} : 148° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 0,981. n_D^{20} : 1,503.

Isopropylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. K_{P14} : 138° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 0,978. n_D^{20} : 1,500.

Butylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. K_{P14} : 161—162° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 0,970. n_D^{20} : 1,501.

Isobutylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. K_{P14} : 155° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 0,966. n_D^{20} : 1,497.

Isoamylester $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_3H_{11}$. $K_{P16,5}$: 173° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 0,961. n_D^{20} : 1,497.

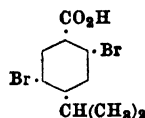
ζ -Methyl-n-heptylester (Isooctylester) $C_{18}H_{28}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)_2$. Riecht fettartig. $K_{P16,5}$: 199° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 0,938. n_D^{20} : 1,491.

Benzylester $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Flüssigkeit von schwachem Bittermandelgeruch. $K_{P16,5}$: 218° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 1,059. n_D^{20} : 1,554.

Cuminyester $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. $K_{P16,5}$: 243° (BERT, Bl. [4] 37, 1405). D_4^{20} : 1,023. n_D^{20} : 1,545.

[4-Isopropyl-benzoyl]-l(-)-asparagin, Cuminoyl-l(-)-asparagin $C_{14}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Schütteln von l(-)-Asparagin mit Cuminoylchlorid (H 547) und Natronlauge in Äther (BERLINGOZZI, R. A. L. [6] 7, 927). — Kugelige Krystallaggregate. F: 158—159° (Zers.). $[M]_D^{20} + 43,9^\circ$.

2.5-Dibrom-4-isopropyl-benzoesäure, 2.5-Dibrom-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel (H 549). B. Beim Diazotieren von 5-Brom-2-amino-4-isopropyl-benzoesäure in Gegenwart von Kupfer(I)-bromid (WHEELER, TAYLOR, Am. Soc. 47, 182).



10. α -p-Tolyl-propionsäure, 4-Methyl-hydratropasäure $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 551). Zur Bildung durch Verseifung des Nitrils vgl. RUPE, WIEDERKEHR, Helv. 7, 657. — Zeigt nach Reinigung über das p-Toluidid den Schmelzpunkt 34—35°. $Kp_{12,5} : 161—161,5^\circ$. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in heißer Sodalösung Terephthalsäure (R., W., Helv. 7, 660).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Angenehm riechendes Öl. $Kp_{11} : 123,5^\circ$ (RUPE, WIEDERKEHR, Helv. 7, 658).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. $Kp_{13,5} : 122—123^\circ$ (RUPE, WIEDERKEHR, Helv. 7, 658).

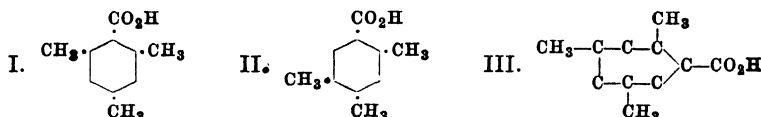
Amid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 195° (RUPE, WIEDERKEHR, Helv. 7, 658). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Methanol, löslich in Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin.

Nitril $C_{10}H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (H 551). B. Beim Erwärmen von 4-Methylbenzylcyanid mit Natriumamid in absol. Äther auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (RUPE, WIEDERKEHR, Helv. 7, 657). — Riecht unangenehm. $Kp_{12,5} : 123^\circ$. — Liefert beim Kochen mit ca. 20%iger alkoholischer Kalilauge 4-Methyl-hydratropasäure und geringe Mengen eines bei 142—147° schmelzenden, alkalilunlöslichen Produkts.

β, β -Trichlor- α -p-tolyl-propionsäure $C_{10}H_9O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CCl_3) \cdot CO_2H$. B. Aus 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4) beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Xylol (v. AUWERS, JÜLICHER, B. 55, 2186). — Tafeln (aus Benzol). F: 168,5—169,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge β, β -Dichlor- α -p-tolyl-acrylsäure.

11. 4-Äthyl-phenyllessigsäure $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

N,N-Dimethyl-4-äthyl-phenylthioacetamid $C_{12}H_{17}NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von 4-Äthyl-acetophenon mit 1,1 Mol Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 140—150° (KINDLER, Ar. 1927, 408). — $Kp_{20} : 224—225^\circ$.



12. 1.3.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure, Mesitylen-carbonsäure-(2) $C_{10}H_{12}O_2$, Formel I (H 553; E I 214). Über Bildung durch Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung vgl. HUFFERD, NOYES, Am. Soc. 43, 928. — Darstellung aus 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther (E I 214): GILMAN, HECK, B. 62, 1384; BARNES, Org. Synth. 21 [1941], 77. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 2.6-Dimethyl-terephthalsäure (H., N.).

2.4.6-Trimethyl-benzoylchlorid, Mesitoylchlorid $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot COCl$. Darst. Durch Erwärmen von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure mit Thionylchlorid (BARNES, Org. Synth. 21 [1941], 77. — $Kp_{60} : 143—146^\circ$

2.4.6-Trimethyl-benzamid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 553). B. Beim Kochen von ω, ω, ω -Trichlor-2.4.6-trimethyl-acetophenon-imid mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (HOUBEN, FISCHER, J. pr. [2] 123, 327).

2.4.6-Trimethyl-benzonitril, 2-Cyan-mesitylen $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CN$ (H 553; E I 215). B. Bei der Behandlung von ω, ω, ω -Trichlor-2.4.6-trimethyl-acetophenon-imid mit siedender 10%iger Natronlauge, mit kalter 20%iger methylalkoholischer Kalilauge oder mit 0,2 Mol Kaliumhydroxyd in kaltem Äther (HOUBEN, FISCHER, J. pr. [2] 123, 326).

13. **2.4.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure, Durylsäure** $C_{10}H_{12}O_2$, Formel II (H 554; E I 215). B. In geringer Menge bei tagelangem Einleiten von Sauerstoff in Durol bei 100° in diffusem Licht (STEPHENS, *Am. Soc.* 48, 1826). Durch Oxydation von 2.4.5-Trimethyl-phenylaceton mit Kaliumferricyanid oder Hypobromit in alkal. Lösung (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; C. 1929 I, 872). — F: 152—153° (H.).

5. Carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. **2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure** $C_{11}H_{14}O_2$, Struktur des Kohlenstoffskeletts s. Formel III. B. Durch Verseifung des Äthylesters mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, B. 53, 869). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 142°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — Geht beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff-Eisessig in 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure über. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat, Chromtrioxyd oder Salpetersäure Oxalsäure und Essigsäure. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig 2.4.6-Trimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(1). Gibt mit ca. 3,3 Mol Brom bei Gegenwart von Eisen in Schwefelkohlenstoff ein gelbes, unbeständiges Additionsprodukt; bei der Einw. von überschüssigem Brom in warmem Eisessig entsteht α,α -Dibrom-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure (S. 368).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht wurde in Benzol ebullioskopisch bestimmt. — B. Beim Erhitzen von Mesitylen mit Diazoessigsäure-äthylester auf 135—140°, neben anderen Produkten (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, B. 53, 868). — Nicht ganz rein erhalten. Schwach gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Kp_{12} : 137—143°. D_{20}^{25} : 1,10. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 200° und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure; geringe Mengen dieser Säure entstehen auch bei 20-stdg. Kochen mit 20%iger Schwefelsäure. Bei monatelangem Aufbewahren mit bei 0° gesättigtem alkoholisch-wässrigem Ammoniak bilden sich geringe Mengen 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure-amid.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Behandlung der Säure mit Phosphor-pentachlorid und Eintragen des Reaktionsprodukts in bei 0° gesättigtes Ammoniak unter Eiskühlung (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, B. 53, 870). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 151°. Gibt mit Schwefelsäure eine gelbe Färbung. Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung.

2. **4-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), δ -Phenyl-n-valeriansäure** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (H 556; E I 215). B. Durch Hydrierung von 4-Phenyl-buten-(2)-carbon-säure-(1) in Gegenwart von Platin in Alkohol oder von Palladium in neutraler wässriger Lösung (STAUDINGER, MÜLLER, B. 56, 713). Beim Kochen von Cinnamylidenmalonsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 517). — Darstellung durch Hydrierung von Cinnamylidenessigsäure (vgl. E I 215) bei Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol: SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 149; bei Gegenwart von Raneynickel in Alkohol bei 110°: PLATT, STRAIN, WARREN, *Am. Soc.* 65 [1943], 1274. Zur Darstellung durch Erhitzen von $[\gamma$ -Phenyl-propyl]-malonsäure (E I 215) vgl. JONES, PYMAN, *Soc.* 127, 2597; RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 192. — Röntgenographische Untersuchung: PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] 3, 1258; C. 1927 II, 668. Kp_{20} : 190—193° (R., W., *Biochem. J.* 22, 192); $Kp_{0,24}$: ca. 164° (St., M.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Kaliumcarbonat im Dampfstrom Benzoesäure und Oxalsäure, aber (entgegen den Angaben von PRZEWALSKI, *Ж.* 49, 571; C. 1923 III, 664) keine Benzoylameisensäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 150). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; C. 1926 I, 80. — Zur Überführung in Benzoesäure im Organismus des Hundes (H 556) vgl. RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 190, 195; QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 519.

δ -Phenyl-n-valeriansäure-äthylamid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Gelbliches Öl. Kp_{12} : 200—202° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 140). — Liefert beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphor-pentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad α,α -Dichlor- δ -phenyl-n-valeriansäure-äthylimidchlorid.

α,α -Dichlor- δ -phenyl-n-valeriansäure-äthylamid $C_{13}H_{17}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von α,α -Dichlor- δ -phenyl-n-valeriansäure-äthylimid-chlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 140). — Krystalle. F: 53°. Kp_{12} : 195°. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° erhält man ein öliges Gemisch, das vermutlich aus α -Chlor- β -[β -phenäthyl]-acrylsäure und geringeren Mengen α,α -Dichlor- δ -phenyl-n-valeriansäure besteht.

α,α -Dichlor- δ -phenyl-n-valeriansäure-äthylimidchlorid $C_{13}H_{15}NCl_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CCl_2 \cdot N \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von δ -Phenyl-n-valeriansäure-äthylamid mit 3 Mol Phosphor-pentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, A. 453, 140). — Öl von scharfem Geruch. Kp_{12} : 178°.

α -Brom- δ -phenyl-*n*-valeriansäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_2Br = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Kochen von α -Brom- δ -phenyl-*n*-valeriansäure (E I 215) mit alkoh. Schwefelsäure (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 59, 1944). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{28} : 203—205°.

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom- δ -phenyl-*n*-valeriansäure-methylester $C_{12}H_{13}O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot [CHBr]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 557). *B.* Aus α, β -Dibrom- γ -benzyliden-buttersäure-methylester und Brom in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 484, 179). — Blättchen (aus Eisessig). *F*: 148—149°.

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom- δ -phenyl-*n*-valeriansäure- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propylester] $C_{14}H_{14}O_2Br_6 = C_6H_5 \cdot [CHBr]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Cinnamylidenessigsäure-allylester in Ligroin und Brom in Schwefelkohlenstoff (BLICKE, *Am. Soc.* 45, 1565). — Krystalle (aus Aceton und Äther), *F*: 126°; scheidet sich aus Alkohol in alkoholhaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 111—112° aus, die den Alkohol beim Erhitzen im Vakuum, schneller beim Behandeln mit Permanganat in Aceton abgeben. Löslich in Benzol und Äther.

δ -Phenyl-thio-*n*-valeriansäure-dimethylamid, *N,N*-Dimethyl- δ -phenyl-thio-*n*-valeramid $C_{13}H_{19}NS = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Butylphenylketon mit Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, D.R.P. 405675; *C.* 1925 I, 1529; *Frdl.* 14, 372). — Orangegelbes Öl. Kp : 203—205°.

3. 3-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), γ -Phenyl-*n*-valeriansäure, γ -Methyl- γ -phenyl-buttersäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 557). *B.* Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1727). Durch Hydrierung von γ -Methyl- γ -phenyl-vinyllessigsäure in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1431). — Kp_{14} : 169° bis 170° (M., St.); Kp_{12} : 165° (v. B., St.).

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Durch Behandlung der Säure mit Thionylchlorid (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1431) oder Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1727). — Kp_{13} : 118—119° (v. B., St.). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther 4-Methyl-tetralon-(1) (M., St.; v. B., St.).

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus γ -Phenyl-butylbromid und Kaliumcyanid (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1727). — Öl. Kp_{13} : 125—126°.

4. 1-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), α -Phenyl-*n*-valeriansäure, Propyl-phenyl-essigsäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Inakt. α -Phenyl-*n*-valeramid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 216). *B.* Durch Behandlung des Nitrils (E I 216) mit 85%iger Schwefelsäure oder mit alkoh. Kalilauge (LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] 45, 942).

5. 2-Methyl-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1), γ -Phenyl-isovaleriansäure, β -Benzyl-buttersäure, β -Methyl- γ -phenyl-buttersäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 558; E I 216). *B.* Durch Hydrierung von β -Benzyliden-buttersäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 478, 24). Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1728). — Kp_{13} : 161° (v. B., St.).

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 558; E I 216). Kp_{13} : 123° (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1728). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung 3-Methyl-tetralon-(1).

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus $[\gamma$ -Brom-isobutyl]-benzol (E I 5, 203) und Kaliumcyanid (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1728). — Kp_{13} : 121°.

6. 1-Phenyl-butan-carbonsäure-(2), α -Benzyl-buttersäure, α -Äthyl- β -phenyl-propionsäure, Äthyl-benzyl-essigsäure, α -Äthyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Inakt. Form (H 558). *B.* Bei der Vakuumdestillation von Äthyl-benzyl-malonsäure (v. BRAUN, *A.* 451, 50). — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder bei 100° 2-Äthyl-hydrindon-(1) (SPRIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2191).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 558). Kp_{13} : 131—132° (v. BRAUN, *A.* 451, 50). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -Äthyl- γ -phenyl-propylalkohol (v. B.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Phosphatpuffer-Lösung (pH 7,0) bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534.

α -[4-Nitro-benzyl]-buttersäure, Äthyl-[4-nitro-benzyl]-essigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 559). *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure im Vakuum auf 130° (DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534). — *F*: 43—45°.

Äthylester $C_{13}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Petroläther). *F*: 41—42° (DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase bei Gegenwart von Phosphatpuffer-Lösung (pH 7,0) bei 44°: D., P., C., *Biochem. J.* 20, 534.

7. **1-Phenyl-butan-carbonsäure-(3), α -Methyl- γ -phenyl-buttersäure** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 216). B. Bei der Reduktion von α -Methyl- β -benzoyl-propionsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, B. 56, 631). — K_{P15} : 174° (KR., SCH.), 169–172° (KAY, RAPER, Biochem. J. 18, 159). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-tetralon-(1) (KR., SCH.). — Geht im Organismus der Katze nach subcutaner Injektion zu etwa 50% in Phenyl-essigsäure über, die teils frei, teils als Phenacetursäure ausgeschieden wird (K., R.).

8. **2-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), β -Phenyl-n-valeriansäure, β -Äthylhydrozimtsäure** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 216). B. Durch Kochen von β -Phenyl-n-valeriansäure-diäthylamid (s. u.) oder von β -Phenyl-n-valeriansäure-methyl-anilid (Syst. Nr. 1611) mit konz. Bromwasserstoffsäure (MAXIM, IOANID, C. 1928 II, 755).

Diäthylamid, N,N-Diäthyl- β -phenyl-n-valeramid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus Zimtsäure-diäthylamid und Äthylmagnesiumbromid in Äther oder besser in Benzol (MAXIM, A. ch. [10] 9, 104). — Gelbliche Flüssigkeit. K_{P12} : 174°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ließ sich nicht mit Äthylmagnesiumbromid in Reaktion bringen (M., A. ch. [10] 9, 79).

9. **2-Methyl-2-phenyl-propan-carbonsäure-(1), β -Phenyl-isovaleriansäure, β -Methyl- β -phenyl-buttersäure, β,β -Dimethyl-hydrozimtsäure** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von ELJEMAN (C. 1908 II, 1100) als α -Phenyl-isovaleriansäure beschriebenen Verbindung (H 559, Nr. 9) zu (HOFFMAN, Am. Soc. 51, 2542)¹⁾. — B. Bei der Oxydation von Methyl- $[\beta$ -phenyl-isobutyl]-keton mit Natriumhypobromit-Lösung (Ho., Am. Soc. 51, 2545). In geringer Menge neben anderen Produkten durch Einw. von $[\alpha$ -Chlor-isopropyl]-benzol auf Natriummalonester in Alkohol + Äther, Kochen des erhaltenen Esters mit Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen der Säure auf 200° (Ho., Am. Soc. 51, 2546). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58–58,5°. K_{P8} : 163°; K_{P10} : 167°. — Liefert beim Erhitzen mit 75%iger Salpetersäure ein bei 166–168° bzw. 169–172° schmelzendes Nitroderivat.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. K_{P11} : 120°; K_{P12} : 123° (HOFFMAN, Am. Soc. 51, 2545).

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Ist H 559 als Amid der α -Phenyl-isovaleriansäure beschrieben (vgl. HOFFMAN, Am. Soc. 51, 2542). — F: 68° (ELJEMAN, C. 1908 II, 1100).

10. **2-Phenyl-butan-carbonsäure-(2), α -Methyl- α -phenyl-buttersäure, Methyl-äthyl-phenyl-essigsäure** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Neben geringen Mengen des Amids bei mehrstündigem Kochen von α -Methyl- α -äthyl-benzylcyanid mit Kaliumhydroxyd in Alkohol oder Isoamylalkohol (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 13). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $NaC_{11}H_{13}O_2$. Amorphes Pulver.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit von schwachem Geruch. K_{P16} : 120° (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 13).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von schwachem Geruch. K_{P14} : 124–125° (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 14).

α -Methyl- α -phenyl-butyramid, Methyl-äthyl-phenyl-acetamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Erhitzen von α -Methyl- α -äthyl-benzylcyanid mit 85%iger Schwefelsäure auf 100° (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 12). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester, schwerer in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol β -Methyl- β -phenyl-butylalkohol und geringe Mengen β -Methyl- β -phenyl-butylamin (B., C. r. 174, 1426; A. ch. [10] 2, 22). Geht bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in siedendem Toluol in α -Methyl- α -äthyl-benzylcyanid über (RAMART, LACLOTRE, ANAGNOSTOPOULOS, C. r. 185, 283).

α -Methyl- α -phenyl-butyronitril, Methyl-äthyl-phenyl-acetonitril, α -Methyl- α -äthyl-benzylcyanid $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CN$. B. Aus α -Äthyl-benzylcyanid durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und Methyljodid in Äther (BLONDEAU, C. r. 174, 1424; A. ch. [10] 2, 8). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. K_P : 239°; K_{P15} : 119–120°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol 2-Phenyl-butan- und Natriumcyanid und sehr wenig β -Methyl- β -phenyl-butylamin (B., A. ch. [10] 2, 40). Gibt beim Kochen mit Kaliumhydroxyd in Alkohol oder Isoamylalkohol α -Methyl- α -phenyl-buttersäure und geringe Mengen α -Methyl- α -phenyl-butyramid; beim Erhitzen mit 85%iger Schwefelsäure auf 100°

¹⁾ Die Konstitution der E I 216 aufgeführten α -Phenyl-isovaleriansäure von BODROUX, TABOURY wird dadurch nicht berührt. BEILSTEIN-Redaktion.

bildet sich fast ausschließlich das Amid (B., *C. r.* 174, 1425; *A. ch.* [10] 2, 11). Liefert bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Toluol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Bromwasserstoffsäure bei 0° ω -Methyl- ω -äthyl- ω -phenyl-acetophenon (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 184, 103; *Bl.* [4] 43, 325).

11. 3-Phenyl-butan-carbonsäure-(2), α -Methyl- β -phenyl-buttersäure, α,β -Dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Hydrierung von α,β -Dimethyl-zimtsäure-äthylester in Gegenwart von Platin (v. BRAUN, *A.* 451, 48). — Kp_{13} : 133°. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol β -Methyl- γ -phenyl-butylalkohol.

12. 2-Methyl-1-phenyl-propan-carbonsäure-(1), α -Phenyl-isovaleriansäure, Isopropyl-phenyl-essigsäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 216). Diese Konstitution kommt nur dem E I 216 beschriebenen Präparat von BODROUX, TABOURY (*Bl.* [4] 7, 662) zu; das H 559 unter derselben Formel beschriebene Präparat von ELJKMAN (*C.* 1908 II, 1100) ist als β -Phenyl-isovaleriansäure (S. 363) erkannt worden (vgl. HOFFMAN, *Am. Soc.* 51, 2542). — B. Beim Kochen von Phenylmalonsäure-diäthylester mit Isopropyljodid in Natriumäthylat-Lösung, Erhitzen des entstandenen Estergemisches mit Kalilauge und Destillieren der durch Ansäuern mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säure (H., *Am. Soc.* 51, 2545). Durch Hydrolyse des Nitrils mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 270). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63° (R., A.), 60° (H.). Kp_{14} : 159° bis 160° (H.). Leicht löslich in Äther, löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligroin (R., A.). Besitzt einen unangenehmen, anhaftenden Geruch (H.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Körniger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (H., *Am. Soc.* 51, 2546). — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (H.).

α -Phenyl-isovaleramid, Isopropyl-phenyl-acetamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 216). Diese Konstitution kommt nur dem E I 216 beschriebenen Präparat von BODROUX, TABOURY (*Bl.* [4] 7, 669) zu; das H 559 unter derselben Formel beschriebene Präparat von ELJKMAN (*C.* 1908 II, 1100) ist als Amid der β -Phenyl-isovaleriansäure (S. 363) zu formulieren (vgl. HOFFMAN, *Am. Soc.* 51, 2542). — B. Durch Hydrolyse des Nitrils (s. u.) mit 85%iger Schwefelsäure oder konzentrierter alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 270). — F: 110° (R., A.). Kp_{14} : 180—182°. Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol γ -Methyl- β -phenyl-butylalkohol und sehr wenig γ -Methyl- β -phenyl-butylamin (R., A., *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 286).

α -Phenyl-isovaleronitril, Isopropyl-phenyl-acetonitril, α -Isopropyl-benzylcyanid $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 216). Kp_{15} : 123—124° (Höchstes Farb., D.R.P. 339 948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Liefert bei der Hydrolyse mit 85%iger Schwefelsäure α -Phenyl-isovaleramid, mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge außerdem auch α -Phenyl-isovaleriansäure (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 270).

13. 2-Methyl-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2), Dimethyl-benzyl-essigsäure, α,α -Dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Chlorid, Dimethyl-benzyl-acetylchlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ (E I 217). Vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] 16, 341.

Amid, Dimethyl-benzyl-acetamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 559; E I 217). Vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] 16, 345. — Gibt in siedendem Toluol mit Äthylmagnesiumbromid nicht näher beschriebenes Dimethyl-benzyl-acetonitril, mit Phenylmagnesiumbromid daneben auch ω,ω -Dimethyl- ω -benzyl-acetophenon (RAMART, LACLOTRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* 185, 283).

14. 3-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(1), γ -p-Tolyl-buttersäure $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 559; E I 217). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 624) oder bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und Aluminiumchlorid in Petroläther (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1426, 1427) 7-Methyl-tetralon-(1).

15. 2-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(1), β -p-Tolyl-buttersäure, 4- β -Dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende 4- β -Dimethyl-hydrozimtsäure, Curcumasäure** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Aufbewahren von Curcumasäure (E I 217) mit gesättigter alkoholischer Salzsäure unter Eiskühlung (RUPPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 661). — Angenehm riechendes Öl. $Kp_{11,6}$: 134°.

b) **Inakt. 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Hydrierung von 4.β-Dimethyl-zimtsäure bei Gegenwart von Nickel in 80%igem Alkohol (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 664). — F: 91°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Soda-lösung unter Eiskühlung inakt. β-Methyl-hydrozimtsäure-carbonsäure-(4) und 4-Methyl-aceto-phenon. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird im Vakuum bei 50° wasserfrei.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Öl. Kp_9 : 125° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 665).

16. 1-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(1), α-p-Tolyl-buttersäure, Äthyl-p-tolyl-essigsäure $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Bei der Verseifung des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659). — Krystalle. F: 67—68°. Kp_9 : 159—160°; Kp_{11} : 160—161°. — $Mg(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 10H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird über Calciumchlorid wasserfrei; das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl von angenehmem Geruch. Kp_{10} : 123° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. $Kp_{11.5}$: 130° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659).

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. Kp_{12} : 118—120° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659).

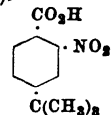
Amid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 105° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 660). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Äther und Ligroin.

Nitril $C_{11}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. B. Durch Erwärmen von 4-Methyl-benzylcyanid mit Natriumamid in absol. Äther und Umsetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Äthyljodid (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 658). — Kp_{14} : 135°.

17. 2-tert.-Butyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-tert.-Butyl-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in äther. Lösungen von 2-tert.-Butyl-phenylmagnesiumbromid oder -jodid (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2339). — Tafeln (aus 20%igem Alkohol). F: 68,5°.

18. 4-tert.-Butyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-tert.-Butyl-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 560). B. Durch Oxydation von 4-tert.-Butyl-benzaldehyd mit Permanganat (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, LENGOLD, *Bl.* [4] 43, 240; *Ж.* 60, 351).

2-Nitro-4-tert.-butyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch mehrtägiges Kochen von 2-Nitro-4-tert.-butyl-toluol mit Permanganat in wäbr. Pyridin (BATTEGAY, HAEFFELY, *Bl.* [4] 35, 986). — Nadeln (aus Wasser). F: 145°.



19. 2-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(2), α-p-Tolyl-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

β,β-Dichlor-α-p-tolyl-isobuttersäure $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(CHCl_2) \cdot CO_2H$. B. Entsteht neben harzigen Produkten aus α-[4-Methyl-4-dichlormethyl-2⁵-cyclohexadienylden]-propionsäure (S. 366) beim Schmelzen, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad oder besser beim Erhitzen mit Benzin im Rohr auf 140—150° (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* 425, 291). — Nadeln (aus Petroläther). F: 135—136°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge oder Sodalösung 1-Chlor-2-p-tolyl-propen-(1) (v. AU., Z., *A.* 425, 283).

20. 4-Isopropyl-phenylessigsäure, p-Cumenylessigsäure $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 561; E I 218). B. Aus 4-Isopropyl-benzylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd in Äther unter Kühlung (BERT, *Bl.* [4] 87, 1581). — Kp_{25} : 190°; Kp_{30} : 195°. D_4^{25} : 1,039; n_D^{25} : 1,522 (unterkühlt). — Riecht intensiv nach Pferdeschweiß.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 561). Schokoladeähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{15} : 139° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{25} : 1,004. n_D^{25} : 1,502.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 561). Riecht schokoladeähnlich. $Kp_{24.5}$: 165° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{25} : 0,985. n_D^{25} : 1,495.

Propylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{29} : 159° (BERT, *Bl.* [4] 1584). D_4^{25} : 0,971. n_D^{25} : 1,495.

Isopropylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{18} : 147° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{25} : 0,961. n_D^{25} : 1,487.

Butylester $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Kp_{24} : 180° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{25} : 0,965. n_D^{25} : 1,492.

Isobutylester $C_{11}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. K_{P17} : 161° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{20} : 0,962. n_D^{20} : 1,488.

Isomylester $C_{16}H_{34}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. K_{P18} : 180° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{20} : 0,9555. n_D^{20} : 1,489.

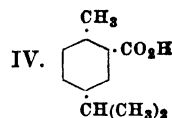
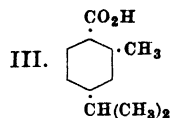
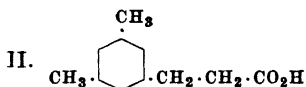
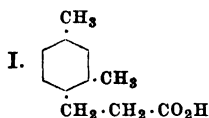
ζ-Methyl-n-heptylester (Isooctylester) $C_{19}H_{38}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)_2$. Pilzartig riechende Flüssigkeit. K_{P17} : 199° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{20} : 0,929. n_D^{20} : 1,481.

Benzylester $C_{18}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. $K_{P15,5}$: 217° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{20} : 1,055. n_D^{20} : 1,550.

Cuminylester $C_{21}H_{38}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. $K_{P18,5}$: 244° (BERT, *Bl.* [4] 87, 1584). D_4^{20} : 1,011. n_D^{20} : 1,534.

21. β-[2,4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2,4-Dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel I (H 562; E I 218). *B.* Beim Kochen des Nitrils mit methylalkoholischer Kalilauge (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2375). — Tafeln (aus Alkohol). *F*: 106°.

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von *m*- oder *p*-Xylol mit *p*-Toluolsulfonsäure-β-cyan-äthylester in Gegenwart von Aluminiumchlorid (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* 1929, 2370, 2375). — Nach Kresse riechendes Öl. K_{P780} : 264—267°.



22. β-[3,5-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 3,5-Dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Mesityl mit Diazoessigsäure-äthylester auf 135—140°, monatelangen Aufbewahren des entstandenen Äthylester-Gemisches mit bei 0° gesättigtem wäßrig-alkoholischem Ammoniak und Erwärmen des neben 2,4,6-Trimethylphenylacetamid erhaltenen Amids mit verd. Natronlauge (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 58, 868, 872). — Krystalle. *F*: 46,5°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 118° (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 53, 872).

23. α-[4,4-Dimethyl-Δ^{3,5}-cyclohexadienyliden]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C < \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} > C:C(CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[4-Methyl-4-dichlormethyl-Δ^{3,5}-cyclohexadienyliden]-propionsäure $C_{11}H_{13}O_2Cl_2 = CHCl_2 < \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} > C:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-(2,5)-ol-(4)-[α-propionsäure]-(4) mit starker Ameisensäure (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* 425, 289). — Gelbliches Krystallpulver (aus Methanol). *F*: 101—103°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther und kaltem Benzol. — Geht beim Schmelzen, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Benzin auf 140—150° im Rohr in β,β-Dichlor-α-p-tolyl-isobuttersäure (S. 365) und harzige Produkte über. — Silbersalz. Pulvriger Niederschlag.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2Cl_2 = CHCl_2 < \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} > C:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in absol. Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* 425, 290). — Gelbes Öl. D_4^{20} : 1,2033. n_D^{20} : 1,5602; n_D^{25} : 1,5668.

24. 2-Methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Methyl-4-isopropylbenzoesäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel III. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl-benzaldehyd bei der Oxydation an der Luft oder (neben Methylterephthalsäure) beim Kochen mit verd. Salpetersäure (CHUIT, BOLLE, *Bl.* [4] 85, 204). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 77,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

25. 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-5-isopropylbenzoesäure, p-Cymol-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{14}O_2$, Formel IV (H 562; E I 218). *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-benzaldehyd und alkal. Silbernitrat-Lösung (BLANC, *Bl.* [4] 83, 318). — *F*: 68—69°. Schwer löslich in Ameisensäure, löslich in Eisessig.

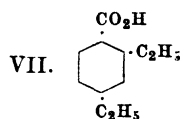
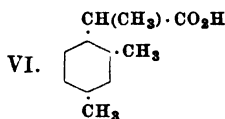
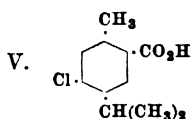
4-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_2Cl$, Formel V. *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* 44, 2608). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 125°.

4-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzonitril $C_{11}H_{12}NCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von diazotiertem 5-Chlor-2-amino-p-cymol mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* 44, 2608). — Vermutlich nicht rein. Plättchen. *F*: 103°.

2-Methyl-5-isopropyl-dithiobenzoesäure, p-Cymol-dithiocarbonsäure-(2) $C_{11}H_{14}S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CS_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-phenylmagnesiumbromid und Schwefelkohlenstoff bei -10° unter Ausschluß von Luft (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* 50, 3107). — Viscoses rotes Öl. Wird bis -15° nicht fest. Die Lösungen in Äther sind je nach der Konzentration orange bis purpurfarben. — Ist in äther. Lösung ziemlich beständig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter 2 mm Druck und beim Verdunsten der äther. Lösung an der Luft unter Bildung unangenehm riechender Öle oder Harze. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht ein scharf riechendes Öl (*K_p*: 141°). Liefert mit Phenylhydrazin eine stickstoff- und schwefelhaltige Verbindung (Tafeln; *F*: 112°; unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln). — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind löslich in Wasser; die im folgenden beschriebenen Salze lösen sich in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton (WH., TH., *Am. Soc.* 50, 3108). — $Cu(S_2C \cdot C_{10}H_{13})(O_2C \cdot CH_3)$. Orangegelb, amorph. *F*: 75° (Zers.). — Silberacetat-Doppelsalz. Orangefarben; wird schnell schwarz. — $Zn(S_2C \cdot C_{10}H_{13})_2$. Ockergelb, amorph. *F*: 92°. Unlöslich in Wasser. — $Zn(S_2C \cdot C_{10}H_{13})(O_2C \cdot CH_3)$. Gelb, amorph. *F*: 196° (Zers.). — $Cd(S_2C \cdot C_{10}H_{13})(O_2C \cdot CH_3)$. Gelb, amorph. *F*: 125° (Zers.). — $Hg(S_2C \cdot C_{10}H_{13})(O_2C \cdot CH_3)$. Gelb, amorph. Schmilzt nicht bis 300°. — Bleiacetat-Doppelsalz. Braun. *F*: 65°.

Methylester $C_{13}H_{16}S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der p-Cymol-dithiocarbonsäure-(2) in Wasser (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* 50, 3108). — Sirupöse Flüssigkeit. *K_p*: 167—168°. Beständig an der Luft und am Licht.

Äthylester $C_{13}H_{18}S_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. *K_p*: 141—142° (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* 50, 3109).



26. α-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.4-Dimethyl-hydratropasäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel VI.

β,β-Dichlor-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2 \cdot CH(CHCl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-Δ^{1,5}-cyclohexadienyliden]-essigsäure (s. u.) in Benzin (*K_p*: 110—120°) im Rohr auf 150—160° (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* 425, 293). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). *F*: 132—133,5°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, mäßig in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Sodalösung β-Chlor-2.4-dimethyl-styrol.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2 \cdot CH(CHCl_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-Δ^{1,5}-cyclohexadienyliden]-essigsäure-äthylester (S. 368) auf 150° bis 170° (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* 425, 294). — *K_p*: 170—175°. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge β-Chlor-2.4-dimethyl-atropasäure.

27. 2.4-Diäthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Diäthyl-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel VII.

2.4-Diäthyl-benzonitril, 2.4-Diäthyl-1-cyan-benzol $C_{11}H_{13}N = (C_2H_5)_2C_6H_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 4-Amino-1.3-diäthyl-benzol mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 0—5° und folgenden Erhitzen (COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* 49, 3162). — Gelbliche Flüssigkeit, *K_p*: 134° (korr.). *D₄*: 0,9699; *D₂₅*: 0,9507. *n_D*: 1,5195.

28. [2.4.4-Trimethyl-Δ^{1,5}-cyclohexadienyliden]-essigsäure $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CH:C(CH_3) \\ \diagdown CH=CH \end{matrix} C:CH \cdot CO_2H$.

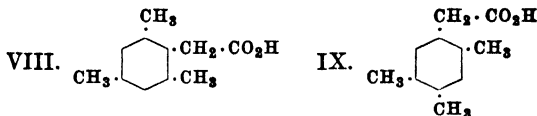
[2.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-Δ^{1,5}-cyclohexadienyliden]-essigsäure $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = CHCl_2 \begin{matrix} \diagup CH:C(CH_3) \\ \diagdown CH=CH \end{matrix} C:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (E II 7, 126) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol, Schütteln des Reaktionsprodukts mit Ameisensäure und Verseifen des entstandenen Äthylesters

mit alkoh. Lauge (v. AUWERS, ZIEGLER, A. 425, 292). — Krystalle (aus Methanol oder Benzin). F: 125—126°. — Gibt beim Erhitzen mit Benzin (Kp: 110—120°) im Rohr auf 150—160° β,β -Dichlor- α -[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure.

Äthylester, 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-4-carbäthoxymethylen-cyclohexadien-(2.5)

$C_{13}H_{16}O_2Cl_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CHCl_2 \end{array} > C < \begin{array}{c} CH: C(CH_3) \\ \diagdown \\ CH=CH \end{array} > C: CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (v. AUWERS, ZIEGLER, A. 425, 292). — Gelbes Öl. $D_4^{17,6}$: 1,2026. $n_D^{17,6}$: 1,5622; n_D^{20} : 1,5690. — Liefert beim Erhitzen auf 150—170° β,β -Dichlor- α -[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure-äthylester (S. 367).

29. 2.4.6-Trimethyl-phenylelessigsäure, Mesitylessigsäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel VIII (H 563; E I 219). B. Durch Reduktion von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; C. 1929 I, 872). Beim Aufbewahren von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1) (S. 361) mit Bromwasserstoff-Eisessig bei Zimmertemperatur (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, B. 53, 871). Aus 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erhitzen im Rohr auf 200° und Verseifen des erhaltenen Esters mit alkoh. Kalilauge (B., SCH., B. 53, 870). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Mesitylen mit Diazoessigester auf 135° bis 140° und Verseifen der erhaltenen Ester (B., SCH., B. 53, 870). — F: 168° (B., SCH.), 168—170° (H.). — Liefert mit Brom in siedendem Eisessig α,α -Dibrom-2.4.6-trimethyl-phenylelessigsäure (B., SCH., B. 53, 871). Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Natriumacetat entsteht 2.4.6-Trimethyl-phenylaceton (H., *Svensk kem. Tidskr.* 40, 314; C. 1929 I, 872).



Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 563; E I 219). B. In geringer Menge bei monatelangem Aufbewahren von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 361) mit bei 0° gesättigtem alkoholisch-wässrigem Ammoniak (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, B. 53, 871).

α,α -Dibrom-2.4.6-trimethyl-phenylelessigsäure, Mesityldibromessigsäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$. B. Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylelessigsäure und Brom in siedendem Eisessig (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, B. 53, 871). Beim Erwärmen von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1) (S. 361) mit überschüssigem Brom in Eisessig (B., SCH.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 249,5°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge geringe Mengen 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure.

30. 2.4.5-Trimethyl-phenylelessigsäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel IX (H 563; E I 219). B. Durch Verseifung des Äthylesters (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; C. 1929 I, 872). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 118—120°. — Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Natriumacetat bei 400° entsteht Durol.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erwärmen von α -Chlor-2.4.5-trimethyl-phenylelessigsäure-chlorid mit amalgamiertem Zink und Alkohol (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; C. 1929 I, 872). — $K_{P_{11}}$: 141—142°. D_4^{20} : 1,006. n_D^{20} : 1,507.

α -Chlor-2.4.5-trimethyl-phenylelessigsäure-chlorid $C_{11}H_{12}OCl_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CHCl \cdot COCl$. B. Durch Behandeln von 2.4.5-Trimethyl-mandelsäure mit Phosphorpentachlorid (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; C. 1929 I, 872). — Krystalle. F: 38—40°. $K_{P_{0,8}}$: 120—124°. — Liefert beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink und Alkohol 2.4.5-Trimethyl-phenylelessigsäure-äthylester.

6. Carbonsäuren $C_{15}H_{16}O_2$.

1. 5-Phenyl-pentan-carbonsäure-(1), ϵ -Phenyl-n-capronsäure $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ (E I 219). B. Durch Erhitzen von δ -Benzyl-lävulinsäure mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat auf 180° (STAUDINGER, MÜLLER, B. 56, 714). — F: 22—24°; $K_{P_{11}}$: 186° (Str., M.). — Wird im Organismus des Hundes bei subcutaner Injektion zu 88% in Phenylelessigsäure übergeführt und im Harn als Phenacetursäure ausgeschieden (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 190, 195).

Chlorid $C_{15}H_{14}OCl = C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot COCl$ (E I 220). B. Beim Kochen von ϵ -Phenyl-n-capronsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STAUDINGER, MÜLLER, B. 56, 714). — $K_{P_{11}}$: 151—152°.

2. 1-Phenyl-pentan-carbonsäure-(1), α -Phenyl-n-capronsäure, Butyl-phenyl-essigsäure $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Umsetzung von Benzylcyanid mit Natriumamid und Butylhalogenid und Hydrolyse des entstandenen Nitrils mit 85%iger Schwefelsäure oder mit alkoh. Kalilauge (LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] 45, 942, 948). — F: 96°. — Liefert bei der Einw. von 4 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther 4-Phenyl-octanon-(3).

3. 2-Phenyl-pentan-carbonsäure-(1), β -Phenyl-n-capronsäure, β -Propyl-hydrozimtsäure $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Reduktion von höherschmelzender β -Propyl-zimtsäure mit Natriumamalgam (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* 19, 912). — Kp_{20} : 187—189°. — Wird vom Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion zu ca. 45% unverändert ausgeschieden.

[β -Phenyl-n-caproyl]-glycin $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Behandlung von β -Phenyl-n-capronsäure mit Phosphortrichlorid und Umsetzung des entstandenen Chlorids mit Glycin in alkal. Lösung (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* 19, 913). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131°.

4. 2-Benzyl-butan-carbonsäure-(1), β -Äthyl- γ -phenyl-buttersäure, β -Benzyl-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 565). B. Beim Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, *A.* 451, 51). — Kp_{13} : 174—175°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{13} : 146° (v. BRAUN, *A.* 451, 51). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zuerst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur 3-Äthyl-tetralon-(1) (E II 7, 305).

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Bei mehrmaligem Kochen von β -Äthyl- γ -phenyl-propylbromid mit Kaliumcyanid-Lösung (v. BRAUN, *A.* 451, 51). — Kp_{13} : 142—143°.

5. 2-Methyl-3-phenyl-butan-carbonsäure-(1), β -Methyl- γ -phenyl-n-valeriansäure $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, *A.* 451, 48). — Kp_{13} : 175°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Aus der Säure und PCl_5 (v. BRAUN, *A.* 451, 49). — Kp_{13} : 134°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3,4-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 305).

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Bei längerem Kochen von β -Methyl- γ -phenyl-butylbromid mit Kaliumcyanid-Lösung (v. BRAUN, *A.* 451, 48). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{15} : 148—149°.

6. 3-Methyl-1-phenyl-butan-carbonsäure-(1), γ -Methyl- α -phenyl-n-valeriansäure, α -Phenyl-isocapronsäure, Isobutyl-phenyl-essigsäure $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 220). B. Neben dem Amid bei der Hydrolyse von Isobutyl-phenyl-acetonitril (E I 220) mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 271). — Kp_{30} : 178—180°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 80—82° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 271). Kp_{15} : 195—196° (R., A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (R., A.). — Liefert mit 4 Mol Propylmagnesiumbromid in Äther 2-Methyl-4-phenyl-octanon-(5) (LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] 45, 949).

7. 3-Phenyl-pentan-carbonsäure-(3), α -Äthyl- α -phenyl-buttersäure, Diäthyl-phenyl-essigsäure $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Diäthyl-phenyl-acetamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 221). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol β -Äthyl- β -phenyl-butylalkohol und wenig β -Äthyl- β -phenyl-butylamin (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 18). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in kalter ätherischer Lösung entwickelt sich Äthan (RAMART, LACLOÏRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* 185, 283). Bei der Umsetzung mit 3 Mol Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol, erhält man Diäthyl-phenyl-acetonitril (R., L., A.). — Wirkt bei Verabreichung an Hunde hypnotisch und ziemlich stark giftig (LUMIÈRE, PERRIN, *C. r.* 183, 617).

Diäthyl-phenyl-acetonitril, α, α -Diäthyl-benzylcyanid $C_{12}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$ (E I 221). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol sehr wenig β -Äthyl- β -phenyl-butylamin; der größte Teil wird in 3-Phenyl-pentan und Natriumcyanid gespalten (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 39).

8. **3-p-Tolyl-butan-carbonsäure-(1), γ -p-Tolyl-n-valeriansäure, γ -Methyl- γ -p-tolyl-buttersäure** $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 221; vgl. H 565). B. Durch Hydrierung von γ -Methyl- γ -p-tolyl-vinylessigsäure in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und Tierkohle (MAYER, STAMM, B. 56, 1431) oder in Gegenwart von Nickel (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 995) in neutraler wäßriger Lösung. — $K_{P_{15}}$: 178—180° (M., St.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von γ -p-Tolyl-n-valeriansäure (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 996). — Öl von angenehmem Geruch. K_{P_8} : 142—143°.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Aus γ -p-Tolyl-n-valeriansäure und Thionylchlorid in Benzol (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 996; vgl. a. MAYER, STAMM, B. 56, 1427, 1431). — K_{P_9} : 134—135° (R., Sch.). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad 4.7-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 306) (M., St.; R., Sch.).

9. **2-Methyl-3-p-tolyl-propan-carbonsäure-(1), γ -p-Tolyl-isovaleriansäure, β -Methyl- γ -p-tolyl-buttersäure** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung des Äthylesters (MAYER, STAMM, B. 56, 1430). — $K_{P_{15}}$: 180—181°.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus β -Methyl- β -p-tolyl-propionsäure durch Veresterung und nachfolgende Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAYER, STAMM, B. 56, 1430). — $K_{P_{14}}$: 149—151°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Beim Behandeln der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (MAYER, STAMM, B. 56, 1427, 1430). — $K_{P_{15}}$: 141—143°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther 3.7-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 306).

10. **1-p-Tolyl-butan-carbonsäure-(3), α -Methyl- γ -p-tolyl-buttersäure** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. H 566). Die Konstitution der von WILLGERODT, HAMBRECHT (*J. pr.* [2] 81, 82; H 566) so formulierten Verbindung ist fraglich (MAYER, STAMM, B. 56, 1425). — B. α -Methyl- γ -p-tolyl-buttersäure entsteht durch Veresterung von α -Methyl- β -p-tolyl-propionsäure, nachfolgende Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und Verseifung des erhaltenen Esters (M., St., B. 56, 1429). — Blättchen (aus Essigester). F: 54—55° (M., St.), 50° (RUZICKA, EHMANN, *Helv.* 15 [1932], 148). $K_{P_{18}}$: 188°; $K_{P_{13}}$: 172° (R., E.); $K_{P_{15}}$: 183—184° (M., St.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — $K_{P_{14}}$: 149—151° (MAYER, STAMM, B. 56, 1429).

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. B. Beim Behandeln der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (MAYER, STAMM, B. 56, 1427, 1430). — $K_{P_{15}}$: 145—146°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther 2.7-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 306).

Amid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. H 566). F: 150—151° (MAYER, STAMM, B. 56, 1430).

11. **4-[α,β -Dimethyl-propyl]-benzoesäure, 4-[α,β,β -Trimethyl-äthyl]-benzoesäure** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus dem Nitril durch 16-stdg. Erwärmen mit 20%iger Natronlauge (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* 49, 1041). — F: 77—78°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. B. Aus 4-[α,β -Dimethyl-propyl]-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* 49, 1041). — K_{P_2} : 118—120°.

Nitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Aus diazotiertem 4-[α,β -Dimethyl-propyl]-anilin und Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 70° (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* 49, 1041). — Nicht rein erhalten. Gelbes Öl. K_{P_8} : 125—126°.

12. **3-[4-Äthyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1), γ -[4-Äthyl-phenyl]-buttersäure** $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Bei der Reduktion von β -[4-Äthyl-benzoyl]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und 30%iger Salzsäure (KROLLFFREIFFER, SCHÄFER, B. 56, 626). — Blättchen (aus Petroläther). F: 69—70°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 7-Äthyl-tetralon-(1).

13. **β -[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure, 4-Isopropyl-hydrozimtsäure** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 566; E I 222). B. Neben γ -[4-Isopropyl-phenyl]-propylalkohol beim Erhitzen von 4-Isopropyl-zimtsäure-äthylester mit Natrium in Alkohol auf 120° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 934).

Nitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Durch Kochen von 4-Isopropyl- β -phen-äthylbromid mit Kaliumcyanid in alkoholisch-wäßriger Lösung (v. BRAUN, WIRZ, B. 60, 108). — $K_{P_{17}}$: 150°.

Nitril $C_{13}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von Diäthylacetonitril mit Natriumamid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid (RAMART, *C. r.* 182, 1227). Durch Einw. von Benzylbromid auf die Kaliumverbindung des Diäthylacetonitrils in Äther (I. G. Farbenind., D. R. P. 473 329; *Frdl.* 16, 285). — Kp_{35} : 175° (R.); Kp_1 : 120—122° (I. G. Farbenind.).

4. 2-Methyl-3-phenyl-pentan-carbonsäure - (2), α, α -Dimethyl- β -phenyl-n-valeriansäure, α, α -Dimethyl- β -äthyl-hydrozimtsäure $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids mit konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit-Lösung, zuerst unter Kühlung, dann bei 60°, oder mit Eisessig und Salzsäure im Rohr bei 130° (ALBESCO, *A. ch.* [9] 18, 253). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 82°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α, α -Dimethyl- β -äthyl- β -phenyl-propiophenon und Natriumamid in siedendem Xylol, neben anderen Produkten (ALBESCO, *A. ch.* [9] 18, 252). — Kp_{11} : ca. 180°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

5. 3-[4-Isopropyl-phenyl]-propan-carbonsäure - (1), γ -[4-Isopropyl-phenyl]-buttersäure $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-[γ -Brom-propyl]-4-isopropyl-benzol mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Verseifen des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 934). — Blättchen. *F*: 31—32°. Kp_{12} : 186°.

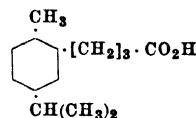
Chlorid $C_{13}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Petroläther (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 935). — Kp_{12} : 156°. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Petroläther 7-Isopropyl-tetralon-(1).

8. Carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_2$.

1. 4-Phenyl-heptan-carbonsäure - (4), Dipropyl-phenyl-essigsäure $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Dipropyl-phenyl-acetamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 223). *F*: 95° (LUMIÈRE, PERRIN, *C. r.* 183, 618). — Physiologisches Verhalten: L., P.

2. 3-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-propan-carbonsäure - (1), γ -[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure, γ -Carvacryl-buttersäure $C_{14}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen von [2-Methyl-5-isopropyl- β -phenäthyl]-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Destillieren im Vakuum (RUZICKA, MINGAZZINI, *Helv.* 5, 713). — Kp_{12} : 195—200°.



Chlorid $C_{14}H_{19}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Benzol (RUZICKA, MINGAZZINI, *Helv.* 5, 714). — Kp_{12} : ca. 165°. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Petroläther 5-Methyl-8-isopropyl-tetralon-(1).

9. Carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_2$.

1. 8-Phenyl-octan-carbonsäure - (1), ω -Phenyl-pelargonsäure, ω -Phenyl-nonylsäure $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 7-Benzoyl-heptan-carbonsäure-(1)-äthylester mit amalgamiertem Zink in wäBrig-alkoholischer Salzsäure und Verseifung des Reaktionsprodukts (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 194). — Wachsartig. *F*: 29—30°. Kp_{12} : 215°. — Wird im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion in Benzoesäure übergeführt, die im Harn als Hippursäure ausgeschieden wird.

2. 1-Phenyl-octan-carbonsäure - (2), n-Hexyl-benzyl-essigsäure $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

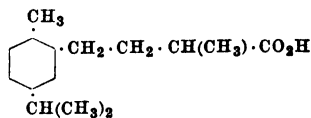
Amid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf n-Hexyl-benzyl-acetonitril (RAMART, *C. r.* 182, 1227). — *F*: 90°.

Nitril $C_{15}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Caprylsäurenitril mit Natriumamid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid (RAMART, *C. r.* 182, 1227). — Kp_{15} : 170—172°.

3. 3-Äthyl-4-phenyl-hexan-carbonsäure - (3), α, α -Diäthyl- β -phenyl-n-valeriansäure, α, α, β -Triäthyl-hydrozimtsäure $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Amids mit Eisessig und Salzsäure im Rohr (RAMART, ALBESCO, *C. r.* 174, 1291; A., *A. ch.* [9] 18, 256). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F*: 68—69° (A.).

Amid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus α, α, β -Triäthyl- β -phenyl-propiophenon und Natriumamid in siedendem Xylol (RAMART, ALBESCO, *C. r.* 174, 1291; A., *A. ch.* [9] 18, 256). — Kp_{11} : ca. 185°.

4. **1-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-butan-carbonsäure - (3), α -Methyl- γ -[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure** $C_{15}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Methyl-[2-methyl-5-isopropyl- β -phen-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Destillieren im Vakuum (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* 5, 373). — K_{P11} : 200—201°.



Chlorid $C_{15}H_{21}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. B. Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Benzol (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* 5, 373). — K_{P11} : ca. 165°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther auf dem Wasserbad 2.5-Dimethyl-8-isopropyl-tetralon-(1).

5. **Vetivensäure** $C_{15}H_{22}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2H$ (E I 224). B. Beim Kochen der bei 170—250° (0,3 mm) siedenden Anteile des javanischen Vetiveröls mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* 47, 375). — K_{P12} : 200—202°. D_4^{20} : 1,0748. n_D^{20} : 1,5203.

Äthylester $C_{17}H_{26}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Vetivensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* 47, 376). — K_{P12} : 167—170°. D_4^{20} : 1,0181. n_D^{20} : 1,5012.

10. Carbonsäuren $C_{16}H_{24}O_2$.

9-Phenyl-nonan-carbonsäure - (1), ω -Phenyl-caprinsäure, ω -Phenyl-decylsäure $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ (E I 224). B. Durch Reduktion von ω -Benzoylpelargonsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 194). — Wachsartig. F: 42°. $K_{P0,4}$: 196°. — Wird bei subcutaner Injektion im Organismus des Hundes in Phenylessigsäure übergeführt und im Harn als Phenacetursäure ausgeschieden.

11. Carbonsäuren $C_{17}H_{26}O_2$.

1. **2-Isobutenyl-3-[4-methyl- Δ^3 -tetrahydro- α -phenäthyl]-cyclopropan-carbonsäure - (1)** $C_{17}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \nearrow CH \cdot CH_2 \\ \searrow CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH \cdot CH(CH_3) \cdot HC \begin{matrix} \nearrow CH \cdot CO_2H \\ \searrow CH \cdot CH : C(CH_3)_2 \end{matrix}$. B.

Beim Erwärmen von Zingiberen (E II 5, 346) mit Diazoessigester in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* 468, 157). — Siedet unter 0,3 mm Druck bei 170—180°. Gibt beim Schütteln mit Natronlauge eine stark schäumende Lösung. — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung ein festes Ozonid, bei dessen Zersetzung mit Wasser bei 110° neben anderen Produkten Aceton entsteht.

Äthylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Versuche zur Hydrierung: RUZICKA, VAN VEEN, *A.* 468, 158.

2. **„ γ -Caryophyllencyclopropancarbonsäure“** $C_{17}H_{26}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2H$.

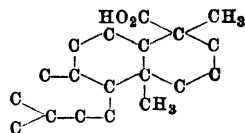
Äthylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — B. Aus γ -Caryophyllen (E II 5, 355) und Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver bei 165° (DEUSSEN, *J. pr.* [2] 117, 282). — Siedet im Hochvakuum bei 115—116°. $[\alpha]_D^{20}$: +38,12° (unverdünn). — Gibt bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge eine amorphe, gegen Permanganat ungesättigte Säure, die bei der Oxydation mit Permanganat α,α -Dimethyl-bernsteinsäure und andere Produkte liefert. Entfärbt Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unter Bromwasserstoffentwicklung. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol eine Verbindung $C_{18}H_{32}O_2$ (siedet im Hochvakuum bei 117—118°; $[\alpha]_D^{20}$: +13,4° in Alkohol).

3. **„Caryophyllencyclopropancarbonsäure“ aus Rohcaryophyllen** $C_{17}H_{26}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2H$. Das Mol.-Gew. wurde in Campher bestimmt. — B. Beim Verseifen des Äthylesters mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (GIBSON, *Soc.* 1928, 750). — Krystalle (aus Ligroin, Benzol oder Eisessig). F: 165°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: -40° (Alkohol; c = 1). — Beständig gegen Brom in Chloroform.

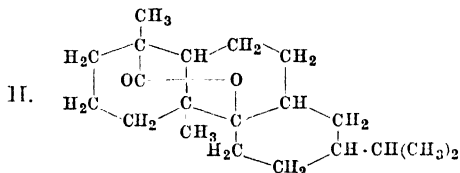
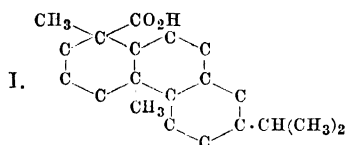
Äthylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei langsamem Erwärmen von Rohcaryophyllen mit Diazoessigester in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer auf 180—200° (GIBSON, *Soc.* 1928, 750). — Siedet bei 2 mm zwischen 130° und 160°.

12. Carbonsäuren $C_{19}H_{30}O_2$.

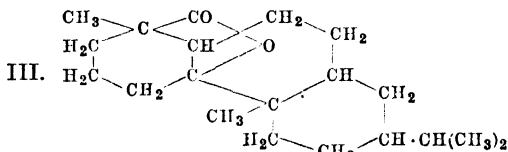
Noragathensäure $C_{19}H_{30}O_2$. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel (vgl. Ruzicka, Jacobs, R. 57 [1938], 510). — Das von Ruzicka, Hosking (A. 469, 188) durch Erhitzen von Agathendisäure (Syst. Nr. 983) über den Schmelzpunkt erhaltene, als Noragathensäure bezeichnete Präparat (F: 146° bis 147°; $[\alpha]_D^{20}$: +59,3° in Alkohol) ist wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren mit verschiedener Lage der beiden Doppelbindungen; zwei dieser — vermutlich noch nicht reinen — Isomeren (F: 138—139°; $[\alpha]_D^{20}$: +50,6° in Chloroform und F: 107—108°; $[\alpha]_D^{20}$: +60,8° in Chloroform) konnten durch fraktionierte Krystallisation isoliert werden (Ruzicka, Bernold, *Helv.* 24 [1941], 1172, 1173). [Frölich]

13. Carbonsäuren $C_{20}H_{32}O_2$.

1. **Dihydroabietinsäure** $C_{20}H_{32}O_2 = C_{19}H_{31} \cdot CO_2H$ ¹⁾. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in Formel I. B. Eine bei 167—168° schmelzende Dihydroabietinsäure entsteht bei der Hydrierung von Abietinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol und 5-maligem Umkrystallisieren des bei 145° schmelzenden Rohprodukts (Ruzicka, Meyer, *Helv.* 5, 331). — Krystalle (aus Methanol oder Aceton). Krystallographisches: Widmer, Z. Kr. 61, 553. F: 167° bis 168° (R., M.). $[\alpha]_D^{20}$: —12° (Alkohol; p = 6) (R., M.). — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung ein bei 97—102° (Zers.) schmelzendes Diozonid $C_{20}H_{32}O_8$ (R., M.). Ist gegen alkal. Permanganat-Lösung bei Raumtemperatur beständig (R., M.). Nimmt bei der Titration mit Benzopersäure in Chloroform 1 Atom Sauerstoff auf (R., Huyser, Seidel, R. 47, 369).



Ein durch katalytische Hydrierung von Abietinsäure in Gegenwart von Platin in Alkohol gewonnenes, bei ca. 145° schmelzendes Dihydroabietinsäure-Gemisch lieferte bei der Einw. von Chlorwasserstoff-Eisessig bei Zimmertemperatur eine isomere, gegen Permanganat und Brom beständige Carbonsäure²⁾ $C_{20}H_{32}O_2$ (F: 180°; $[\alpha]_D^{20}$: +120,6°) (Balaš, Č. ěsl. Lékárn. 8 [1928], 47; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645). Bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig auf Dihydroabietinsäure-Gemische bildet sich das bei 130° bis 131° schmelzende Lacton der Formel II³⁾ (Syst. Nr. 2462) (Ruzicka, Meyer, *Helv.* 5, 332; Ru., Mitarb., *Helv.* 16 [1933], 178; Hasselstrom, Brennan, McPherson, *Am. Soc.* 60 [1938], 1267; H., McPh., *Am. Soc.* 60, 2340; Fleck, Palkin, *Am. Soc.* 60, 2621; 61 [1939], 3197; Cox, *Am. Soc.* 66 [1944], 865).



Dihydroabietinsäure-methylester $C_{21}H_{34}O_2 = C_{19}H_{31} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz einer bei 159—161° schmelzenden, nach Ruzicka, Meyer (*Helv.* 5, 331) gewonnenen Dihydroabietinsäure und Methyljodid in siedendem Äther (Balaš, Č. ěsl. Lékárn. 8 [1928], 30, 31; *Chem. Abstr.* 23 [1928], 1645). — Nadeln oder Tafeln (aus Methanol). Monoklin sphenoidisch (Nováček, Z. Kr. 72 [1930], 428). F: 92°. $Kp_{0,1}$: 180°. D_4^{25} : 1,0314; n_D^{25} : 1,5169 (unterkühlt). $[\alpha]_D^{20}$: —11,8° (Methanol; p = 1).

x-Chlor-dihydroabietinsäure, Abietinsäure-hydrochlorid, „Monochlormonohydroabietinsäure“ $C_{20}H_{31}O_2Cl = C_{19}H_{30}Cl \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von Abietinsäure-dihydrochlorid (S. 71) mit Methanol (Rao, Simonsen, *Indian Forest Rec.* 11, 211; *Chem. Abstr.* 19

¹⁾ Über Dihydroabietinsäuren vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] Ruzicka, Mitarb., *Helv.* 21 [1938], 593; 24 [1941], 1389; Fleck, Palkin, *Am. Soc.* 60 [1938], 924, 2621; 61 [1939], 1230; Hasselstrom, McPherson, *Am. Soc.* 61, 1229; Lombard, C. r. 209 [1939], 1322; Bl. [5] 9 [1942], 833; 11 [1944], 98, 526; C. 1948 II, 910; Cox, *Am. Soc.* 66 [1944], 865.

²⁾ Oder Lacton? (Beilstein-Redaktion).

³⁾ Für dieses Lacton hat nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] neuerdings Barton (*Chem. and Ind.* 1948, 638) die obenstehende Formel III aufgestellt.

[1925], 2387; vgl. LEVY, *B. 64* [1931], 2441, 2443) oder mit Eisessig (L.). — Krystalle (aus Essigester). F: 192—195° (L.), 197° (R., S.). — Liefert beim Kochen mit Silberoxyd in 50%igem Methanol „Oxyabietinsäure“ $C_{20}H_{32}O_3$ (Syst. Nr. 1077) (L.).

x-Dibrom-dihydroabietinsäure, „Abietinsäuredibromid“ $C_{20}H_{30}O_2Br_2 = C_{10}H_{20}Br_2 \cdot CO_2H$. B. Eine als Abietinsäuredibromid angesehene Verbindung entsteht bei der Einw. von Brom auf Lävopimarsäure (S. 432) in kaltem Schwefelkohlenstoff (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8 [1928], 7; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Nadeln. F: 108°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — Zersetzt sich leicht.

Ein Präparat von ähnlichen Eigenschaften [F: 107—110° (Zers.)] erhielt VIRTANEN (*A.* 424, 195) bei analoger Behandlung des als Pinabietinsäure bezeichneten Säuregemisches aus Tallöl.

2. **Dihydrolävopimarsäure** $C_{20}H_{32}O_2 = C_{10}H_{31} \cdot CO_2H$ ¹⁾. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in Formel I auf S. 374. — B. Durch Hydrierung von Lävopimarsäure in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigester (RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 7, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—144°. $[\alpha]_D^{25}$: +24° (Alkohol; p = 1). — Beständig gegen Permanganat und Brom.

Dihydrolävopimarsäure-methylester $C_{21}H_{34}O_2 = C_{10}H_{31} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus einer Dihydrolävopimarsäure vom Schmelzpunkt 135—136° durch Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8 [1928], 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645; vgl. RUZICKA, BACON, *Helv.* 20 [1937], 1549). — Nadeln (aus Methanol). F: 88° (BAL.). D_4^{25} : 0,9593; D_4^{20} : 0,9645; n_D^{25} : 1,4841 (R., BAC.). $[\alpha]_D$: +30,8° (Methanol; p = 1) (BAL.).

3. **1.7.12 - Trimethyl - 7 - äthyl - 1.2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13 - dodekahydro-phenanthren-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 243—245°, Dihydrodextropimarsäure**²⁾ $C_{20}H_{32}O_2$, Formel IV auf S. 376. Zur Konstitution vgl. HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2081. — B. Bei der Hydrierung von Dextropimarsäure in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B. 46* [1913], 1773), in Eisessig bei ca. 70° (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* 6, 687) oder ohne Lösungsmittel bei 220—235° und 40—50 Atm. Druck (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* 47, 363, 365), ferner in Gegenwart von Platinoxid in Essigester bei 15° (RU., HUY., SEI., *R.* 47, 364, 365) oder von Palladium-Kohle in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck (HA., SA., *Am. Soc.* 70 [1948], 2084). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (WIDMER, *Helv.* 6, 688; *Z. Kr.* 61, 551; AMINOW, *Ark. Kemi* 6 [1917], Nr. 19). F: 243—245° (HA., SA.). 100 g Methanol lösen bei 25° 0,478 g (TSCH., TEE.). $[\alpha]_D$: +14,5° (Alkohol; p = 0,5) (RU., B.); $[\alpha]_D^{20}$: +19,4° (absol. Alkohol; c = 0,6) (TSCH., TEE.). Rotationsdispersion in Alkohol: TSCH., TEE. — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich (TSCH., TEE.). — Natriumsalz $NaC_{20}H_{31}O_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: +5,5° (absol. Methanol; c = 3,6) (TSCH., TEE.). Rotationsdispersion: TSCH., TEE. — Kupfersalz. Blaugrünes Krystallpulver (TSCH., TEE.). — Salz des Di-d-amyamins $C_{10}H_{23}N + C_{20}H_{32}O_2$. F: 120° (BALAŠ, HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1 [1929], 407). $[\alpha]_D$: +16,2° (Chloroform; p = 0,8).

x-Chlor-dihydrodextropimarsäure, Dextropimarsäure-hydrochlorid $C_{20}H_{31}O_2Cl = C_{10}H_{30}Cl \cdot CO_2H$. B. Entsteht in 3 isomeren Formen beim Sättigen einer Lösung von Dextropimarsäure in hochkonzentrierter Essigsäure mit trockenem Chlorwasserstoff und 11-tägigem Aufbewahren des Reaktionsgemisches im Dunkeln (RUZICKA, BALAŠ, *A.* 460, 208; B., *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 330, 331; *C.* 1929 I, 2531).

a) Dextropimarsäure-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 125°. Prismen. F: 125° (Zers.) (R., B.; B.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (R., B.). $[\alpha]_D$: —20,5° (Alkohol; c = 1) (R., B.; B.).

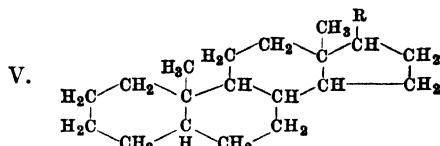
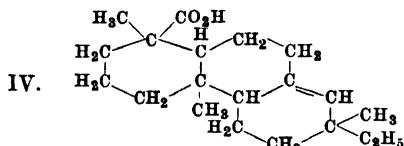
b) Dextropimarsäure-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 184°. Prismen. Monoklin prismatisch (ULRICH, *A.* 460, 210). F: 184° (Zers.) (R., B.; B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton (R., B.). $[\alpha]_D$: +47,4° (Alkohol; c = 1) (B.). — Ist an der Luft und beim Kochen mit überschüssiger alkalischer Kalilauge beständig; spaltet beim Erhitzen mit Chinolin Chlorwasserstoff ab unter Rückbildung von Dextropimarsäure (B., *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 330, 331; *C.* 1929 I, 2531).

c) Dextropimarsäure-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 232°. Tetraeder. F: 232° (Zers.) (R., B.; B.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton (R., B.). $[\alpha]_D$: +13,6° (Alkohol; c = 1) (R., B.; B.).

¹⁾ Über Dihydrolävopimarsäuren vgl. a. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3682; RUZICKA, BACON, *Helv.* 20 [1937], 1548; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 61 [1939], 3198.

²⁾ Über die stereoisomere Dihydroisodextropimarsäure (F: 173—175°) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2084.

4. **Dihydrosandaracopimarsäure** $C_{20}H_{32}O_2 = C_{19}H_{31} \cdot CO_2H$. B. Bei der Hydrierung von Sandaracopimarsäure (S. 435) in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig unter Druck (BALAŠ, BRZÁK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 354; C. 1929 II, 1289). — Tafeln (aus Äther). Rhombisch bisphenoidisch (NOVÁČEK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 356; Z. Kr. 72 [1930], 426). F: 180°. $[\alpha]_D^{20}$: +23,9° (Alkohol; p = 0,4).



5. **Ätiocholansäure** $C_{20}H_{32}O_2$, Formel V (R = CO_2H), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

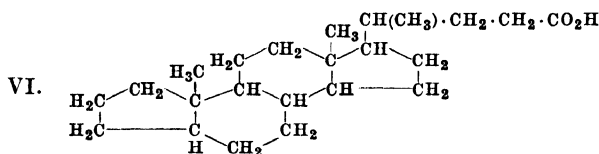
14. Carbonsäuren $C_{22}H_{36}O_2$.

Bisnorcholansäure $C_{22}H_{36}O_2$, Formel V [R = $CH(CH_3) \cdot CO_2H$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

15. Carbonsäuren $C_{23}H_{38}O_2$.

1. **Norcholansäure** $C_{23}H_{38}O_2$, Formel V [R = $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. **Desoxybrenzliothobilansäure und Desoxybrenzisolithobilansäure** $C_{23}H_{38}O_2$, Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



16. Carbonsäuren $C_{24}H_{40}O_2$.

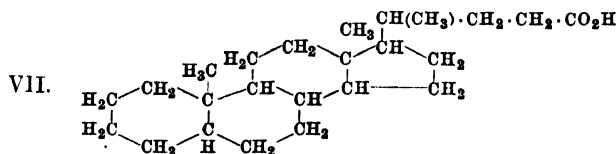
1. **9-Phenyl-heptadecan-carbonsäure - (1), 10-Phenyl-octadecansäure, 11-Phenyl-stearinsäure** $C_{24}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. B. Entsteht im Gemisch mit θ -Phenyl-stearinsäure bei der Kondensation von Ölsäure (MARCUSSEN, *Z. ang. Ch.* 33, 234; NICOLET, DE MILT, *Am. Soc.* 49, 1104; SCHMIDT, *Am. Soc.* 52 [1930], 1172; vgl. HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* 54 [1932], 2516, 2526) oder Elaidinsäure (MARC.) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Aus 9-Phenyl-heptadecan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester durch Verseifen mit alkoh. Natronlauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 190° (H., MARVEL, *Am. Soc.* 54, 2523). — F: 40–41,5°; $K_{P_{0,09}}$: 199–205°; D_{25}^{25} : 0,9338; n_D^{20} : 1,4894 (H., MARVEL).

4-Brom-phenacylester $C_{32}H_{45}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 71–72° (HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* 54 [1932], 2526).

2. **8-Phenyl-heptadecan-carbonsäure - (1), 9-Phenyl-octadecansäure, θ -Phenyl-stearinsäure** $C_{24}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. B. Aus 8-Phenyl-heptadecan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester durch Verseifen mit alkoh. Natronlauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 190° (HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* 54 [1932], 2523). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — F: 36,5–38°. $K_{P_{0,09}}$: 200–204°. D_{25}^{25} : 0,9340. n_D^{20} : 1,4891.

4-Brom-phenacylester $C_{32}H_{45}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 83,5–84,5° (HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* 54 [1932], 2526).

3. **Cholansäuren** $C_{24}H_{40}O_2$, Formel VII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.




17. Carbonsäuren $C_{38}H_{48}O_2$.

12 (oder 13) - Phenyl - heneikosan - carbonsäure - (1), μ (oder ν) - Phenyl-behensäure $C_{38}H_{48}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. Vgl. darüber MARCUSSEN, *Z. ang. Ch.* 33, 234. [AMMERLAHN]

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_9H_8O_2$.

1. β -Phenyl-acrylsäuren, Zimtsäuren $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

a) trans-Zimtsäure, gewöhnliche Zimtsäure $C_9H_8O_2 =$  β α $CH:CH \cdot CO_2H$
(H 573; E I 224). Die von Zimtsäure abgeleiteten
Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Zimtsäure findet sich in dem bei der Gewinnung des äther. Öls von Phebalium nudum Hook erhaltenen wäßrigen Destillat (RADCLIFFE, SHORT, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 324 T; C. 1929 I, 1276). In Form von Estern im Manukaöl (aus den Blättern und Zweigen von Leptospermum scoparium Forst.) (SHORT, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 97 T; C. 1926 II, 2123). Vgl. a. Vorkommen des Methylsters (S. 384), des Äthylesters (S. 385) und das d-Citronellylsters (S. 387).

B. Zur Theorie der Perkinschen Zimtsäuresynthese (H 7, 190; E I 9, 224) vgl. KALNIN, *Helv.* 11, 977, 1002; JOHNSON in *Organic Reactions* Bd. I [New York 1942], S. 210. Bei der Bildung aus Benzaldehyd und Acetanhydrid (H 9, 574) lassen sich die Alkaliacetate durch Alkalisalze schwacher anorganischer Säuren oder durch nicht zu schwache tertiäre Basen

Tabelle 1. Ausbeuten an Zimtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetanhydrid und verschiedenen Zusätzen.

Zusatz	Ausbeute %	Zusatz	Ausbeute %
Natriumacetat ¹⁾	39,3	Kaliumsulfat ¹⁾	32
Natriumacetat ²⁾	47	Kaliumsulfid ¹⁾	8,4
Kaliumacetat ¹⁾	72,5	Kaliumcyanid ¹⁾	0
Lithiumacetat ²⁾	9	Kaliumjodid ¹⁾	0
Natriumacetat + Pyridin ³⁾ .	85	Triäthylamin ¹⁾	29,3
Kaliumcarbonat ¹⁾	58,9	Diäthylbenzylamin ¹⁾ . . .	6,9
Natriumcarbonat ¹⁾	40,2	Benzylpiperidin ¹⁾	8,8
Trinatriumphosphat ¹⁾	36,4	Pyridin ¹⁾	1,1
Trikaliumphosphat ¹⁾	20,4	Chinolin ¹⁾	Spuren

¹⁾ KALNIN, *Helv.* 11, 982, 998. — ²⁾ ROJAHN, SCHULTEN, *B.* 59, 500. — ³⁾ BACHARACH, BROGAN, *Am. Soc.* 50, 3333.

ersetzen (K., *Helv.* 11, 982, 986, 998); Ausbeuten an Zimtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetanhydrid in Gegenwart verschiedener Zusätze s. in Tabelle 1. Bei der Bildung des Äthylesters durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Essigester und Natrium (H 574; E I 225) oder Kalium entsteht auch freie Zimtsäure in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (SCHEIBLER, FRIESE, *A.* 445, 144, 151, 153, 155); Mechanismus der Bildung von Zimtsäure-äthylester aus Benzaldehyd und Essigester in Gegenwart von Natrium oder Kalium: SCH., *F.*, *A.* 445, 146. Zimtsäure entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Malonsäure (vgl. H 574; E I 225) in Gegenwart von Pyridin (FLORENCE, *Bl.* [4] 41, 444) oder von Pyridin und wenig Piperidin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 299; C. 1925 II, 1853).

Zimtsäure entsteht aus Zimtaldehyd: beim Behandeln mit wasserfreiem, fein gepulvertem Kaliumhydroxyd in Benzol bei höchstens 40—50°, neben Zimtalkohol und großen Mengen harziger Produkte (PAULY, SCHMIDT, BÖHME, *B.* 57, 1330), bei längerer Einw. von Aluminium-äthylat in absol. Äther auf dem Wasserbad, neben Zimtalkohol und anderen Produkten (ENDO, *R.* 44, 871), bei der Einw. von Bact. xylinum in physiologischer Kochsalz-Lösung in Gegenwart von Calciumcarbonat unter anaeroben Bedingungen bei 35—37°, neben Zimtalkohol (MOLINARI,

Bio. Z. 216, 213). Kupfer(II)-cinnamat entsteht bei der Einw. von in Pyridin gelöstem Zimt-aldehyd auf Kupfer unter Luftzutritt (MOHLER, *Helv.* 8, 755, 756). Geringe Mengen Zimtsäure bilden sich neben anderen Produkten beim Überleiten von β -Zimtaldoxim über Kupfer in Wasserstoff-Atmosphäre bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* 1, 37; *C.* 1926 I, 3538).

Zimtsäure bildet sich beim Erwärmen von α -Brom-hydrozimtsäure-amid oder α -Brom-hydro-zimtsäure-nitril mit wäbr. Natronlauge (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2338). Aus Zimtsäure-dibromid beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure (VAN DUIN, *R.* 45, 347) und beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol, neben anderen Produkten (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 85; *C.* 1923 III, 1012). Bei mehrtägiger Einw. von Isopropylalkohol oder tert.-Butylalkohol auf β -Chlor- α -jod-hydrozimtsäure in Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2255). Bei der Ultraviolett-Bestrahlung von fester α -Truxillsäure sowie — neben geringeren Mengen *cis*-Zimtsäure — bei der Ultra-violett-Bestrahlung von α -Truxillsäure in Benzol oder von α -truxillsaurem Natrium in Wasser (STOBBE, LEHFELDT, *B.* 58, 2418—2420). Zur Bildung aus α -Truxillsäure durch trockene Destil-lation (H 575) vgl. STOBBE, ZSCHOCCH, *B.* 56, 676.

Aus dem in *Taxus baccata* L. vorkommenden Alkaloid Taxin beim Erhitzen unter vermin-dertem Druck (WINTERSTEIN, GUYER, *H.* 128, 182) und bei der Einw. von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (WI., IATRIDES, *H.* 117, 254; WI., G., *H.* 128, 197) oder von siedender alko-holischer Natronlauge (KONDO, TAKAHASHI, *J. pharm. Soc. Japan* 1925, Nr. 524, S. 2; *C.* 1926 I, 1204).

Darst. Man erhitzt ein Gemisch aus 20 g frisch destilliertem Benzaldehyd, 30 g frisch destilliertem Acetanhydrid, 10 g wasserfreiem Natriumacetat und 8 Tropfen Pyridin 8 Std. unter Rückfluß, versetzt mit 1200 cm³ Wasser, entfernt unveränderten Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf und säuert mit konz. Salzsäure an; Ausbeute 85% der Theorie (BACHARACH, BROGAN, *Am. Soc.* 50, 3333). Zur technischen Darstellung durch Oxydation von Benzylidenacetone mit Natriumhypochlorit-Lösung (H 575) vgl. BURGER, *Riechstoffind.* 4, 25; *C.* 1929 I, 2233. — Aus Coca-Nebenalkaloiden hergestellte käufliche Präparate können β -Truxin-säure enthalten (DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* 23 [1914/15], 1256; *C.* 1922 I, 1023; *B.* 56, 820).

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm: BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* 99, 261. Dimensionen der Elementarzelle: $a = 11,65$, $b = 14,10$, $c = 4,26$ Å; $\beta = 98,6^\circ$, $n = 4$ (B., J.). Darstellung der nadelförmigen Modifikation (sog. β -trans-Zimtsäure; vgl. H 575 Z. 5 v. u.); DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* 24, 569; *C.* 1922 I, 1291; *B.* 55, 469¹⁾. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMER-MANN, *Z. Kr.* 57, 469, 481; *Ph. Ch.* 102, 330. Kryoskopische Konstante: 10,0 (für 1 Mol in 1 kg Lösungsmittel) (FALCIOLA, *G.* 52 I, 178). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1040,6 kcal/Mol (LANDRIEU, BAYLOCQ, JOHNSON, *Bl.* [4] 45, 48). Ultraviolett-Absorptions-spektrum in wäbr. Lösung: GNOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* 30, 101, 102; in alkoh. Lösung: LEY, *Ph. Ch.* 94, 416; LEY, RINKE, *B.* 56, 773; STOBBE, *B.* 58, 2860; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* 10 [1928], 634. Fluoreszenz bei Ultraviolett-Bestrahlung: VORLÄNDER, DAEHN, *B.* 62, 548.

Löslichkeit in Wasser bei 20°: 0,38—0,40 g/l (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131); bei 25°: 0,494 g/l (LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 244). Löslichkeit in wäbr. Lösungen von Natriumacetat: LA., *Ph. Ch.* 127, 244; von Natriumfumarat: LA., *Z. anorg. Ch.* 155, 253. 50 cm³ Benzol lösen 0,65 g (STOBBE, LEHFELDT, *B.* 58, 2420 Anm.). Bei 10,5° lösen 10 cm³ Petroläther (Kp: 30—40°) 0,0025 g, 10 cm³ Petroläther (Kp: 60—70°) 0,0048 g (Sto., STEINBERGER, *B.* 55, 2239). Zimtsäure ist leicht löslich in Tetrachloräthylen (WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29 [1927], Nr. 23, S. 6). Lös-lichkeit in Alkohol und Chinolin und in äquimolekularen Gemischen beider: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* 43, 1755. Löslichkeit in fetten Ölen: VERKADE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] 52, 279; *C.* 1921 I, 183, 303. Zimtsäure ist schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und in flüssigem Ammoniak; die Lösung in flüssigem Ammoniak ist gelb (DE CARLI, *G.* 57, 351). — Verteilung zwischen Wasser und Chloroform und zwischen Wasser und Toluol: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1959, 1971; zwischen Wasser und Xylol: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 221; zwischen Wasser und Olivenöl: VERKADE, SÖHNGEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 367; *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] 50 [1920], 86; *C.* 1920 I, 630.

Kryoskopisches Verhalten von Naphthalin, Anthracen, 2-, 3- und 4-Nitro-benzaldehyd, Hydrozimtsäure und Phenylpropionsäure in Zimtsäure und von Zimtsäure in Hydrozimtsäure: FALCIOLA, *G.* 52 I, 177, 178; von Zimtsäure in teilweise entwässertem und in mit Wasser gesättigtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, *J. phys. Chem.* 30, 700. Über krystallin-flüssig schmelzende Gemische mit 4-Methoxy-zimtsäure vgl. WALTER, *B.* 58, 2305. Thermische Analyse von binären

¹⁾ EBERT, KORTÜM, *B.* 64 [1931], 343 Anm. 8 konnten bei trans-Zimtsäure zwischen der Zimmertemperatur und dem Schmelzpunkt keine Anzeichen für Polymorphie feststellen, während A. KOFER, BRANDSTÄTTER (*Ph. Ch.* [A] 192 [1943], 71) das Auftreten der instabilen Modifikation beim Abkühlen des Schmelzflusses wieder bestätigten.

Tabelle 2. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums 0	Gew.-% Zimtsäure	Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums 0	Gew.-% Zimtsäure
Phenol ¹⁾	29	15	Campher ²⁾	71,5	36,5 ^{b)}
2-Nitro-phenol ¹⁾	42	11	4-Nitro-zimtsäureäthyl- ester ³⁾	103	53
4-Nitro-phenol ¹⁾	83	39	Harnstoff ⁴⁾	90	72
Pikrinsäure ¹⁾ *)	{ 103	22	p-Toluidin ⁴⁾	23	46
	{ 105	50	α -Naphthylamin ⁴⁾	34	18
α -Naphthol ¹⁾	68	37	β -Naphthylamin ⁴⁾	82	44
β -Naphthol ¹⁾	87	48	o-Phenylendiamin ⁴⁾ *)	{ 86	28
Brenzcatechin ¹⁾	81	46		{ 94	69
Resorcin ¹⁾	87	41	m-Phenylendiamin ⁴⁾	35	41
Hydrochinon ¹⁾	117	81	Azobenzol ⁵⁾	62	10
Pyrogallol ¹⁾	101	56			

¹⁾ KREMANN, ZECHNER, DRAŽIL, *M.* 45, 361—366. — ²⁾ JETREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 9 [1916], 21—46; *Izv. ross. Akad.* [6] 13 [1919], 768; *C.* 1925 I, 2144; II, 524. —

³⁾ GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* 63, 132; *C.* 1928 II, 984. — ⁴⁾ KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* 46, 198, 209, 220. — ⁵⁾ K., Z., *M.* 46, 171, 173.

*) Additionsverbindung 1:1; E: 106,5°. — ^{b)} Mol.-% Zimtsäure. — ^{c)} Additionsverbindung 1:1; E: 95,5°.

Systemen, die Eutektika aufweisen, s. in Tabelle 2; thermische Analyse der Systeme mit den cis-Zimtsäuren s. S. 394; thermische Analyse der binären Systeme mit 3-Nitro-phenol und 2,4-Dinitro-phenol: KREMANN, ZECHNER, DRAŽIL, *M.* 45, 363, 366, 367; des Systems mit p-Phenylendiamin: K., WEBER, Z., *M.* 46, 198, 211. — Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn. [A]* 29, Nr. 23, S. 17; *C.* 1928 I, 166. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3145; *C.* 1928 I, 167.

Dichte der gesättigten wäßrigen Lösung: ZAHN, *R.* 45, 786; von Lösungen in Schwefelkohlenstoff: WILLIAMS, OGG, *Am. Soc.* 50, 97. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* 120, 94; ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569; ZAHN. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* 32, 262. Adhäsion an Kupfer: MCBAIN, LEE, *J. phys. Chem.* 32, 1181. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHLOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 70; *HC.* 60, 110; aus alkoh. Lösung: HEYNE, POLANYI, *Ph. Ch.* 132, 393; GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708.

Die gesättigte wäßrige Lösung zeigt einen starken Tyndall-Kegel (TRAUBE, KLEIN, *Koll. Z.* 29 [1921], 236). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Zimtsäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung grünlisches Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Dielektr.-Konst. von Lösungen in Schwefelkohlenstoff bei 25°: WILLIAMS, OGG, *Am. Soc.* 50, 97. p_H wäßr. Lösungen: POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1132. Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,65 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, LEWIS, *Soc.* 1937, 1008); zur Dissoziationskonstante vgl. a. LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 155, 252; P., SCH. Einfluß einiger Elektrolyte auf das elektroosmotische Verhalten von Zimtsäure: MUKHERJEE, IYER, *J. indian chem. Soc.* 3, 307—322; *C.* 1927 I, 1930. Potential einer Platin-Sauerstoff-Elektrode in 0,5 n-Kaliumcinnamat-Lösung bei p_H 8: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* 149, 17.

Einfluß von Zimtsäure auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure und auf die Zersetzung von Glucose durch Alkali: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 679, 681, 684; *C.* 1921 I, 131.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Licht und Wärme. Die Einwirkung von Sonnenlicht oder künstlichem Ultraviolett auf Zimtsäure (H 576; E I 226) ergibt je nach Zusammensetzung und Intensität der Strahlung ¹⁾ und Dauer der Lichtwirkung, Beschaffenheit der Präparate (bei fester Zimtsäure) oder Art des Lösungsmittels sehr unterschiedliche Resultate; im allgemeinen erfolgt bei der Belichtung von fester Zimtsäure oder von festen Cinnamaten ausschließlich Polymerisation, bei der Belichtung von Lösungen Umlagerung in cis-Zimtsäure, die von Polymerisation begleitet sein kann. Bei monatelanger Belichtung von 440 g fester Zimtsäure mit Sonnenlicht

¹⁾ Die in der Literaturperiode des Ergw. II unternommenen Versuche über Einw. von Sonnenlicht wurden teils in Rostock (STOERMER, LAAGE), teils in Leipzig (STOBBE, STEINBERGER; STO., LEHFELDT), teils in Buitenzorg [Java] (DE JONG) ausgeführt.

unter Glasplatten wurden 282 g α -Truxillsäure, 3,4 g β -Truxinsäure und 0,35 g ϵ -Truxillsäure isoliert (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 80); bei ähnlich ausgeführten Versuchen erhielten STOBBE, STEINBERGER (*B.* 55, 2230, 2244) nach 23-tägiger Belichtung 85,7% α -Truxillsäure und geringe Mengen anderer Produkte; STOBBE, LEHFELDT (bei STO., STEI., *B.* 55, 2232) fanden nach 2—5-monatiger Belichtung 53,7—62,5% α -Truxillsäure, 0,5—7,5% β -Truxinsäure und 10 bis 30% Harz. Die nadelförmige Modifikation der Zimtsäure (vgl. dazu S. 378 Anm.) gibt im Sonnenlicht überwiegend β -Truxinsäure (DE JONG, *B.* 55, 468; *C.* 1922 I, 1291; STOBBE, LEHFELDT, *B.* 58, 2421—2423). Bei 364-stdg. Einw. von Quarz-Quecksilberlicht auf feste Zimtsäure bilden sich ca. 2% α -Truxillsäure + β -Truxinsäure (STO., STEINBERGER, *B.* 55, 2229, 2241). Die Umwandlung in cis-Zimtsäure durch Ultraviolett-Bestrahlung der Benzol-Lösung wird hauptsächlich durch Licht von 270—320 m μ bewirkt (STO., STEI., *B.* 55, 2228). Zimtsäure lagerte sich bei 6-monatiger Sonnenbestrahlung in wäbr. Lösung zu 9,5%, in salzsaurer Lösung zu 25% in cis-Zimtsäure um; Suspensionen in Wasser und verd. Salzsäure ergaben bei 6-tägiger bis 4-wöchiger Sonnenbestrahlung je nach den Bedingungen wechselnde Mengen cis-Zimtsäure, α -Truxillsäure, β -Truxinsäure und harzige Produkte (STO., LEHFELDT, *B.* 58, 2416, 2417). Bei 3-monatiger Belichtung einer wäbr. Lösung mit tropischem Sonnenlicht entstanden neben Allozimtsäure geringe Mengen α -Truxillsäure und β -Truxinsäure; eine Lösung, die vor der Belichtung 2 Monate im Dunkeln aufbewahrt wurde, ergab keine Truxill- und Truxinsäure (DE JONG, *B.* 56, 827). Verhalten von Gemischen mit cis-Zimtsäure bei der Belichtung unter verschiedenen Bedingungen: DE J., *B.* 55, 465; STO., STEI., *B.* 55, 2229—2245. Die Salze der Zimtsäure geben bei 18—27-stdg. Einw. von tropischem Sonnenlicht im allgemeinen β -Truxinsäure als Hauptprodukt; daneben bilden sich aus dem Lithiumsalz und dem Zinksalz geringe Mengen ζ -Truxinsäure („ ϵ -Truxinsäure“), aus dem neutralen Calciumsalz geringe Mengen einer bei 214° schmelzenden Säure, aus dem sauren Kaliumsalz, dem stabilen Bariumsalz und dem metastabilen Strontiumsalz geringe Mengen ϵ -Truxillsäure, aus dem metastabilen Bariumsalz und dem Bleisalz beträchtliche Mengen δ -Truxinsäure (DE J., *B.* 56, 823; vgl. E I 226).

Zur Bildung von Styrol und Stilben bei der thermischen Zersetzung von Zimtsäure (H 576; E I 226) vgl. noch STOBBE, ZSCHOCH, *B.* 56, 678.

Oxydation und Reduktion. Zimtsäure, die in Gegenwart von Sauerstoff mit ultravioletem Licht bestrahlt wurde, schwärzt die photographische Platte (HAMANO, *Bio. Z.* 163, 441). Photochemische Oxydation in Gegenwart von fluoreszierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* 22, 578. Zimtsäure liefert bei langsamer Destillation mit überschüssigem 6%igem Wasserstoffperoxyd Benzoesäure, geringere Mengen Benzaldehyd und sehr wenig Acetophenon (WIELAND, *A.* 436, 257, 258). Über Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat und Einfluß von Chloroform auf diese Reaktion vgl. RAY, *C.* 1923 III, 951; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 2589. 15 Tle. Zimtsäure liefern bei der Oxydation mit der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat (vgl. H 576) in Kaliumcarbonat-Lösung unter Durchleiten von Wasserdampf ca. 5 Tle. Benzaldehyd und je 3 Tle. Benzoesäure und Oxalsäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 146; vgl. ROSENTHALER, *Ar.* 1927, 111); Oxalsäure bildet sich auch beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Dampfbad (R.). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Zk.* 61, 659; *C.* 1931 II, 428. Zimtsäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung allein oder in Gegenwart von Kupfer Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* 172, 1242). Kann durch Chromschwefelsäure quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert werden (SIMON, *C. r.* 180, 834). Zur Oxydation mit Natriumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd (E I 226) vgl. MEDWEDEW, ALEXEJEW, *C.* 1927 II, 1012; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 3132.

Geschwindigkeit der Hydrierung von Zimtsäure und Natriumcinnamat in Gegenwart von Platin- oder Palladium-Katalysatoren unter verschiedenen Bedingungen: WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 130; RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.* 19, 92; *C.* 1923 III, 1562; KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1149; SABALITSCHKA, MOSES, *B.* 60, 790; PAAL, SCHIEDEWITZ, *B.* 60, 1227. Geschwindigkeit der Hydrierung von Natriumcinnamat in Gegenwart verschiedener Nickelkatalysatoren in wäbr. Lösung: WI., W.-L.; KELBER, *B.* 54, 1703; 57, 142; LIETZ, *J. pr.* [2] 108, 54. trans-Zimtsäure wird bedeutend langsamer hydriert als cis-Zimtsäure (PAAL, SCHIEDEWITZ, *B.* 60, 1227, 1228). Relative Geschwindigkeit der Hydrierung von Zimtsäure im Gemisch mit Carvomenthen oder α -Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigsäure-äthylester: VAVON, *C. r.* 173, 361; im Gemisch mit α -Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: V., HUSSON, *C. r.* 176, 991; im Gemisch mit α -Pinen, Styrol oder Benzylidenacetone bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol: V., JAKEŠ, *C. r.* 183, 300; *Bl.* [4] 41, 90; im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren in verschiedenen Lösungsmitteln: ADKINS, DRWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* 51, 3419.

Bei der Destillation von Zimtsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom bildet sich Kohlendioxyd (VAN DER HAAR, *R.* 48, 1171). Natriumcinnamat wird in wäbr. Lösung durch amalgamiertes Aluminium teilweise zu Natriumhydrocinnamat reduziert; bei Gegenwart von Zinksulfat verläuft die Reaktion sehr rasch unter Aufnahme von ca. 80% der berechneten Menge

Wasserstoff (HAHN, SCHLEIFEN, *Z. anorg. Ch.* 153, 105, 110). Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und der Entwicklung von freiem Wasserstoff bei dieser Reaktion: H., SCH., *Z. anorg. Ch.* 153, 106. Die elektrolytische Reduktion zu Hydrozimtsäure (H 577) verläuft an einer Quecksilberkathode in verd. Kalilauge (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* 10, 407) oder an einer Bleikathode in überschüssiger verdünnter Natronlauge bei 50–60° (NORRIS, CUMMINGS, *Ind. eng. Chem.* 17, 307; *C.* 1925 II, 46) mit sehr guten Ausbeuten. Hydrozimtsäure entsteht auch beim Erhitzen von Zimtsäure mit Tetralin auf 115–120° in Gegenwart von Palladiumschwarz (AKABORI, SUZUKI, *Pr. Acad. Tokyo* 5, 255; *C.* 1929 II, 2033).

Einwirkung von Halogenen. Geschwindigkeit der Addition von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959, 2984. Zur Überführung in Zimtsäurechlorhydrin (α -Chlor- β -oxy- β -phenyl-propionsäure) durch Einw. von Chlor in alkal. Lösung (H 577) vgl. FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 121, 2598. Bei der Einw. von Chlor auf Natriumcinnamat in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser entsteht überwiegend Zimtsäurechlorhydrin neben wenig ω -Chlor-styrol und Zimtsäuredichlorid (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1776; vgl. FO., SA., *Soc.* 121, 2597; FARMER, HOSE, *Soc.* 1933, 964). Zimtsäure gibt bei längerem Aufbewahren mit überschüssigem Sulfurylchlorid Zimtsäuredichlorid (DURRANS, *Soc.* 123, 1427). Einw. von Chlor und Alkoholen s. S. 382.

Beim Behandeln von Zimtsäure mit Bromdampf in wäbr. Lösung in der Kälte (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1778) oder von Kaliumcinnamat mit Brom in Sodalösung bei 4° (BERNER, RIIBER, *B.* 54, 1954) erhält man Zimtsäurebromhydrin (höher-schmelzende α -Brom- β -oxy- β -phenyl-propionsäure) als Hauptprodukt; beim Behandeln mit flüssigem Brom in wäbr. Lösung entstehen daneben beträchtliche Mengen Zimtsäuredibromid (READ, A.; vgl. READ, WILLIAMS, *Soc.* 117, 361). Geschwindigkeit der Addition von Brom im Dunkeln in Schwefelkohlenstoff: REICH, VAN WIJCK, WAELE, *Helv.* 4, 248; in Chloroform bei 25°: J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] 145, 370–379; in Tetrachlorkohlenstoff bei 30° und 60°: BERTHOUD, BÉRANECK, *J. Chim. phys.* 24, 216; bei 16°: ROBINSON, JAMES, *Soc.* 1933, 1454; in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei 0°, 13° und 25,5° und bei Gegenwart von Wasser, Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff bei 13°: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* 1928, 345, 346; von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959, 2984; vgl. a. H., J., *Soc.* 1930, 1062. Geschwindigkeit der Addition von Brom in weißem und monochromatischem Licht in Chloroform bei 25°: J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] 145, 369; in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° und 20°: BERTHOUD, BÉRANECK, *J. Chim. phys.* 24, 218–228; *Helv.* 10, 291, 295; BERTH., *J. Chim. phys.* 26, 440; in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen: GHOSH, PURKAYASTHA, *J. indian chem. Soc.* 2, 261; *C.* 1926 I, 2776; PU., GH., *J. indian chem. Soc.* 4, 409, 553; *C.* 1928 I, 650, 1938; in verschiedenen Lösungsmitteln: MATHUR, GUPTA, BHATNAGAR, *Indian J. Phys.* 2, 243, 252; *C.* 1928 I, 1938; zur Addition von Brom im Licht vgl. a. CATHALA, *J. Chim. phys.* 25, 207; PADOA, VITA, *G.* 56, 377–386; 58, 3; PLOTNIKOW, *J. Chim. phys.* 26, 55. Geschwindigkeit der Addition von Brom bei 18° in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und methylalkoholischer Natriumbromid-Lösung im Dunkeln, im Tageslicht und im ultravioletten Licht und in Eisessig im Tageslicht: KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* 1925, 45. Relative Geschwindigkeit der Aufnahme von Brom durch Zimtsäure in wäbr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* 47, 2229; F., *Am. Soc.* 48, 1633. Reaktion mit Brom in Methanol s. S. 382. Zimtsäure gibt bei der Einw. von Brom in Pyridin unter Kühlung N-[β -Brom- α -phenyl- β -carboxy-äthyl]-pyridiniumbromid (Syst. Nr. 3051) (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1036, 1039). Zimtsäure gibt mit Bromchlorid in Tetrachlorkohlenstoff höher-schmelzende und niedrigerschmelzende β -Chlor- α -brom-hydrozimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1958); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0°: H., J., *Soc.* 1928, 1959, 2984. Reagiert nicht mit Jod in wäbriger oder alkalischer Lösung (READ, ANDREWS, *Soc.* 119, 1781). Gibt beim Behandeln mit Chlor und Jod in Wasser α -Jod- β -oxy-hydrozimtsäure (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2259). Die bei der Einw. von Jod auf Zimtsäure in Pyridin entstehende Verbindung (vgl. H 577) wird von BARNETT, COOK, PECK (*Soc.* 125, 1036) als Betain des N-[β -Jod- α -phenyl- β -carboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds $C_6H_5N^+ \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHI \cdot CO \cdot O^-$ formuliert. Beim Behandeln von Silbercinnamat mit Jod in kaltem Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 105–110° erhält man unter Abspaltung von Kohlendioxyd harzige Produkte (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 67). Reaktion mit Chlorjod in Methanol s. S. 382. Verhalten von Zimtsäure bei der Jodzählbestimmung nach HÜBL und WIJS: MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* 15, 322; BÖESEKEN, GELBER, *R.* 46, 168. Entfärbung von Jodstärke durch Zimtsäure: OLSSON, *H.* 117, 96.

Einwirkung weiterer anorganischer Stoffe. Zimtsäure löst sich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* 47, 105) unter Bildung nicht näher beschriebener Produkte (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* 51, 1454). Geschwindigkeit der Addition von Na_2SO_3 und $NaHSO_3$ in wäbr. Lösung (vgl. H 577; *E* I 226) bei 80°, 90° und 96°: HÄGGLUND, RINGBOM, *Z. anorg. Ch.* 150, 233–241. Die beim Kochen von Zimtsäure mit 50%iger Schwefelsäure entstehende Distyrensäure (FITTIG, ERDMANN, *A.* 216 [1882], 179; H 577) ließ sich in 2,3- und 2,4-Diphenylcyclobutan-carbonsäure-(1)(?) (Distyrensäure und Distyransäure, S. 491) und ein Gemisch von ungesättigten Säuren der gleichen Zusammensetzung zerlegen (STOERMER, BECKER, *B.*

56, 1443); das bei derselben Reaktion auftretende „flüssige Distyrol“ ist ein Gemisch aus 1.3-Diphenyl-buten-(1) und 1.3-Diphenyl-buten-(2); man erhält bei 8-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure überwiegend 1.3-Diphenyl-buten-(1), bei mehrtägigem Kochen überwiegend 1.3-Diphenyl-buten-(2) (ST., KOOTZ, *B.* 61, 2334, 2335). Zimtsäure verkohlt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (vgl. H 578; E I 226) oberhalb 150° unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1499). Bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (H 578) entsteht Zimtsäure-sulfonsäure-(2) nicht oder nur in sehr geringer Menge; Behandlung mit 18%igem Oleum (2 Stdn. bei 35°, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad) ergibt Zimtsäure-sulfonsäure-(4) und geringere Mengen Zimtsäure-sulfonsäure-(3); bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 20%igem Oleum auf 90° erhält man Zimtsäure-sulfonsäure-(4) und eine nicht näher beschriebene Zimtsäure-disulfonsäure (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* 49, 261, 262). Zimtsäure gibt beim Erwärmen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 50—60° Zimtsäure-sulfochlorid-(4) (STEWART, *Soc.* 121, 2560). Reaktion mit Sulfurylchlorid s. S. 381.

Zimtsäure gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48—1,5) ein Gemisch von 2- und 4-Nitro-zimtsäure (VAN DER LEE, *R.* 45, 690; vgl. BEILSTEIN, KÜHLBERG, *A.* 163, 126; H 578); beim Behandeln mit absol. Salpetersäure oder besser bei aufeinanderfolgender Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) und von absol. Salpetersäure erhält man 2.β-Dinitro-styrol und 4.β-Dinitro-styrol (VAN DER LEE). Liefert bei 10-stdg. Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin (H 578; E I 226) in Methanol außer β-Amino-β-phenyl-propionsäure und Acetophenonoxim beträchtliche Mengen 3-Phenyl-isoxazon-(5) und wenig β-Hydroxylamino-β-phenyl-propionsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1129, 1133; vgl. MCKENZIE, TUDHOPE, *Soc.* 125, 925); bei $\frac{2}{3}$ -stdg. Kochen erhält man β-Hydroxylamino-β-phenyl-propionsäure als einziges Reaktionsprodukt (P., SCH., vgl. P., *B.* 36, 4308; 38, 2316; 39, 3519). Zimtsäure gibt bei längerem Aufbewahren mit Stickstofftrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur α-Chlor-β-amino-β-phenyl-propionsäure (COLEMAN, MULLINS, *Am. Soc.* 51, 939).

Entgegen einer Angabe von BILLMANN (*B.* 35 [1902], 2576; H 578) läßt sich Zimtsäure durch Erwärmen mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol in α-Acetoxymercuri-β-methoxyhydrozimtsäure (Syst. Nr. 2354) überführen (SCHRAUTH, GELLER, *B.* 55, 2790; vgl. CONANT, JACKSON, *Am. Soc.* 46, 1729).

Beispiele für Umsetzungen mit organischen Verbindungen. Reaktion mit Tetralin s. S. 381. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure in Methanol bei 20—30° erhält man α-Chlor-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester und geringe Mengen der entsprechenden Säure (JACKSON, *Am. Soc.* 48, 2171). Beim Chlorieren in äthylalkoholischer Lösung und Kochen der entstandenen Ester mit verd. Natronlauge erhält man geringe Mengen β-Chlor-styrol, α-Chlor-zimtsäure, α-Chlor-β-äthoxy-hydrozimtsäure, α-Chlor-β-oxy-hydrozimtsäure und Allo- und Isozimtsäure (?) (J., PASUT, *Am. Soc.* 49, 2074). Chlorierung bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Alkohol ergibt α-Chlor-β-oxy-hydrozimtsäure und geringere Mengen eines bei 50—70° schmelzenden Gemisches von cis-Zimtsäuren (?) (J., P., *Am. Soc.* 49, 2076). Beim Behandeln einer Lösung von Zimtsäure in tert.-Butylalkohol mit überschüssigem Chlor und Kochen der sauren Anteile des Reaktionsprodukts mit Sodalösung entstehen β-Chlor-styrol, geringere Mengen α-Chlor-β-tert.-butyloxy-hydrozimtsäure und cis-Zimtsäuren (J., P., *Am. Soc.* 49, 2077). Zimtsäure reagiert mit Bromdampf in siedendem Methanol unter Bildung von Zimtsäuredibromid-methylester und α-Brom-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester; beim Einleiten von Bromdampf in eine gesättigte wäbrig-methylalkoholische Lösung von Zimtsäure bei 0—5° bilden sich α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure und α-Brom-β-methoxy-hydrozimtsäure (J., *Am. Soc.* 48, 2169, 2170; vgl. a. CONANT, J., *Am. Soc.* 46, 1728). Gibt mit Chlorjod in Methanol bei Gegenwart von Calciumcarbonat α-Jod-β-methoxy-hydrozimtsäure, bei Abwesenheit von Calciumcarbonat α-Jod-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester; reagiert analog mit Chlorjod und Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl- oder tert.-Butylalkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., *Am. Soc.* 50, 2256, 2258). α-Jod-β-methoxy- und -β-äthoxy-hydrozimtsäure entstehen auch beim Leiten von Chlor in Lösungen von Zimtsäure und Jod oder Alkali-jodiden in Methanol oder Alkohol (J., P., *Am. Soc.* 50, 2258).

Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Resorcin und Zinkchlorid unter den von BARGELLINI, MARANTONIO (*G.* 38 II, 520; H 578) angegebenen Bedingungen konnte STEPHEN (*Soc.* 117, 1530 Anm.) kein [2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton erhalten; SHORT, SMITH (*Soc.* 121, 1808) erhielten beim Erhitzen von Zimtsäure mit 3 Mol Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 160° Resaurin (E II 8, 591) und wenig Styrol.

Zimtsäure gibt beim Kochen mit $\frac{1}{2}$ Mol Oxalylchlorid in Benzol Zimtsäure-anhydrid; Natriumcinnamat gibt mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol Cinnamoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606, 607). Zimtsäure lagert in Eisessig + Tetrachlorkohlenstoff Rhodan nicht an (KAUFMANN, *B.* 59, 1391). Gibt mit 2-Amino-thiophenol in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 160—170° das Lactam der β-[2-Amino-phenylmercapto]-hydrozimtsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{matrix} > CH_3$ (Syst. Nr. 4282), bei 210—220° 2-Styryl-benzthiazol (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* 1927, 2745). Liefert in siedender ätherischer Lösung mit überschüssigem Methyl-

magnesiumjodid geringe Mengen Benzylidenaceton, mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid β , β -Diphenyl-propionsäure (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 454). Reaktion mit Brom und Pyridin und mit Jod und Pyridin s. S. 381.

H 579, Z. 23 v. o. statt „B. 25“ lies „B. 20“.

Biochemisches Verhalten.

Nach subcutaner Injektion von Ammoniumcinnamat (vgl. H 579) finden sich im Harn von Hunden 74% der berechneten Menge Hippursäure (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 192, 195). Im Hühnerorganismus entsteht nach Verfütterung von Ammoniumcinnamat Ornithursäure (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 18). — Zimtsäure wird bei Gegenwart von Calciumcarbonat von *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* angegriffen (VERKADE, SÖHNGEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 364; *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] 50, 82, 86; C. 1920 I, 630; III, 56); freie Zimtsäure hemmt das Wachstum der genannten Organismen (V. S.; WATERMAN, KUIPER, *R.* 43, 324; SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* 71, 834; C. 1926 II, 1959); wachstumshemmende Wirkung auf *Bac. tuberculosis*: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 25, 129; C. 1925 I, 2699. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 395—402. Wirkung auf das Blutbild bei Kaninchen: CLAESON, *C. r. Soc. Biol.* 94, 949; *Skand. Arch. Physiol.* 53, 262; C. 1926 I, 3412; 1927 I, 474; 1928 I, 2419.

Analytisches.

Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation, Fällung von Salzen und Überführung in 2- und 4-Nitro-zimtsäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 387; durch Sublimation und durch Überführung in Zimtsäuredibromid: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. von L. ROSENTHALER [Berlin 1931], S. 319, 320. Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von Zimtsäure: ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* 1927, 305. — Zimtsäure gibt beim Eintragen in einige Kubikzentimeter einer Lösung von 3 g Ammoniumphosphormolybdat und 0,3 g Ammoniumvanadat in 100 cm³ konz. Schwefelsäure eine flüchtige rotviolette Färbung, die beim Erwärmen in Braun, beim Abkühlen in Blauviolett übergeht (PARRI, C. 1925 I, 994). Verhalten bei der Jodzahlbestimmung s. S. 381. Colorimetrische Bestimmung durch Oxydation mit neutraler oder alkalischer Permanganat-Lösung und Ermittlung der entstandenen Benzoesäure mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisenchlorid (Reaktion von JONESCU, S. 82): NICHOLLS, *Analyst* 53, 28; C. 1928 I, 1795.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 4.

Salze der Zimtsäure (Cinnamate) und additionelle Verbindungen der Zimtsäure.

Verhalten einiger Salze beim Belichten s. S. 380. — $\text{NH}_4\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$ (H 580; E I 227). Geht beim Trocknen an der Luft in das saure Salz über (DE JONG, B. 56, 821). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (WEITZ, *Z. El. Ch.* 31, 546). — Hydroxylaminsalz $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH} + \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 119° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $\text{LiC}_9\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$. Krystalle (DE JONG, B. 56, 821). — $\text{NaC}_9\text{H}_7\text{O}_2$ (H 580; E I 227). Ist etwas hygroskopisch (DE JONG, B. 56, 821). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* 30, 101, 102. Löslichkeit von Natriumcinnamat in Isoamylalkohol-Wasser-Gemischen und von Isoamylalkohol in wäßr. Natriumcinnamat-Lösung: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, B. 60, 1813. Adsorption von Natriumcinnamat an verschiedene palladinierte und nicht palladinierte Kohlen aus wäßr. Lösung: SABALITSCHKA, MOSES, B. 60, 788. Koagulation von Eisen(III)-hydroxyd-Sol durch Natriumcinnamat: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Verhalten von Natriumcinnamat als Depolarisator bei der elektrolytischen Abscheidung von Nickel: STÄGER, *Helv.* 3, 602. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 304.

$\text{KC}_9\text{H}_7\text{O}_2$ (H 580). Ist etwas hygroskopisch (DE JONG, B. 56, 821). — Über die Salze $\text{RbC}_9\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$ und $\text{CsC}_9\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$ vgl. DE JONG, B. 56, 821, 822; die neutralen Rubidium- und Caesiumsalze sind sehr hygroskopisch (DE J.). — $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (E I 227). Grüne Blättchen (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 376). Färbt sich beim Erhitzen tiefgrün. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,30 g. — $\text{AgC}_9\text{H}_7\text{O}_2$ (H 580; E I 227). Blättchen (E., Pf.). Färbt sich am Licht langsam dunkel. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,21 g. Einw. von Jod s. S. 381.

$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (vgl. H 580). Blättchen (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 375). Gibt bei 105° das Krystallwasser ab und schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 12,25 g wasserfreies Salz. — $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (H 580). Gibt bei 110° das Krystallwasser ab und zersetzt sich bei 130° (E., Pf.). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 3,40 g wasserfreies Salz. — $\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2 \text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$ (DE JONG, B. 56, 822). — $\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Gibt einen Teil des Krystallwassers bei 70°, den Rest bei 110° ab (E., Pf., *Helv.* 8, 375). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 14,0 g wasserfreies Salz (E., Pf.). Nach DE JONG (B. 56, 821) krystallisiert Strontiumcinnamat aus siedender wäßriger Lösung in kleinen

metastabilen Nadeln, die namentlich bei alkal. Reaktion in größere Nadeln einer stabilen Form übergehen. — $Ba(C_9H_7O_2)_2 + 2C_2H_5O_2$ (DE J., B. 56, 822). — $Ba(C_9H_7O_2)_2 + H_2O$. Wurde einmal in kugeligen Aggregaten erhalten (DE J., B. 56, 821). — $Ba(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Mikrokristallinisch (E., Pf., *Helv.* 8, 375); kristallisiert aus der siedenden konzentrierten Lösung in Blättchen einer metastabilen Form, die sich in schwach saurem Medium in lange Nadeln, in neutralem oder schwach alkalischem Medium in dickere Nadeln der stabilen Form umwandeln (DE J.). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 0,44 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

$Zn(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Blättchen. Gibt bei 70–105° das Krystallwasser ab; zersetzt sich bei 110° (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 376). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 1,50 g wasserfreies Salz. — $Cd(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Mikroskopische Blättchen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 0,37 g wasserfreies Salz (E., Pf.). — $Pb(C_9H_7O_2)_2$ (vgl. H 580). Kristallisiert nach EPHRAIM, PFISTER (*Helv.* 8, 369) mit $2H_2O$; DE JONG (B. 56, 821) erhielt Bleicinnamat in metastabilen Nadeln, die in Wasser oder wäbr. Alkohol langsam, bei Gegenwart von Bleiacetat rascher in stabile lange Nadeln übergehen. 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 1,41 g wasserfreies Salz (E., Pf.).

Hydrolyse von neutralem und basischem Wismutcinnamat (vgl. E I 227) unter verschiedenen Bedingungen: PERLING, *Ber. dtsh. pharm. Ges.* 31, 436; C. 1922 I, 548. Physiologisches Verhalten von neutralem und basischem Wismutcinnamat: GORDONOFF, *Arch. Dermatol.* 150, 281, 282; C. 1926 II, 611. — Basisches Vanadium(III)-salz. Mikrokristalliner gelbgrüner Niederschlag (SCAGLIARINI, AIROLDI, G. 55, 47). Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — $UO(C_9H_7O_2)_2 + H_2O$. Graugrünlich, mikrokristallinisch. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in konz. Säuren (LOBANOW, *Roczniki Chem.* 5, 446; C. 1926 II, 1390). — $UO_2(C_9H_7O_2)_2$. Fahlgelbes mikrokristallines Pulver. Bei 300° ziemlich beständig; zersetzt sich erst beim Glühen (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 269). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

$Mn(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Gelbe Blättchen. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab, wird dabei fast farblos und schmilzt bei 115° unter Zersetzung (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 375). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 2,14 g wasserfreies Salz. — $Co(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Rosarote Blättchen. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab, wird dabei hellviolett und schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer tiefblauen Flüssigkeit (E., Pf.). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 3,02 g wasserfreies Salz. — $Ni(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Kügelchen. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab und färbt sich schwach gelbgrün (E., Pf.). 1 Liter wäbr. Lösung enthält bei 20° 2,93 g wasserfreies Salz.

Über durch thermische Analyse nachgewiesene Verbindungen mit 3-Nitro-phenol und mit 2,4-Dinitro-phenol vgl. KREMAN, ZECHNER, DRAZIL, M. 45, 363, 366, 367. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_5O_2 + C_6H_3O_7N_3$ s. in Tabelle 2, S. 379.

Funktionelle Derivate der trans-Zimtsäure.

Zimtsäure-methylester, Methylcinnamat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 581; E I 227). V. Neben anderen Zimtsäureestern (?) im äther. Extraktöl aus Jonquilleblüten (von Narcissus Jonquilla L.) (v. SODEN, *J. pr.* [2] 110, 277–278). Im äther. Öl aus dem Rhizom von Gastrochilus panduratum Ridl. (ULTÉE, *Versl. Akad. Amsterdam* 36, 1262; C. 1928 I, 2018). — B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von Zimtsäurenitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 178). Aus dem Methylester des Zimtsäuredibromids beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure (VAN DUIN, R. 45, 347) oder beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 85; C. 1923 III, 1012).

K_{p760} : 261,9–261,95° (LECAT, R. 47, 15, 16; *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 111). Dichte zwischen 36° (1,078) und 90° (1,035) und Oberflächenspannung zwischen 46° (37,17) und 90° (32,60 dyn/cm): SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1871. Parachor: S., *Soc.* 125, 1184; S., WH. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1210,7 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1609). Zimtsäuremethylester enthaltende binäre Azotrope s. in der Tabelle auf S. 385. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* 32, 262.

Zimtsäuremethylester gibt beim Bestrahlen mit Sonnenlicht (E I 228) außer polymerem Zimtsäuremethylester auch α -Truxillsäure-dimethylester (STOBBE, B. 58, 2862; vgl. DE JONG, B. 56, 826). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei 22°: LEBEDREW, KOBLJANSKI, JAKUBTSCHIK, *Ж.* 56, 265; *Soc.* 127, 422; in Gegenwart von Nickel bei 140° und 180°: ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc. [A]* 98, 29; C. 1921 I, 650. Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, C. r. 176, 991. Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELE, *Helv.* 4, 248; in Tetrachlorkohlenstoff in Abwesenheit und bei Gegenwart von Wasser im Dunkeln bei 13°: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* 1928, 345, 346. Relative Geschwindigkeit der Einw. von Brom auf Zimtsäuremethylester

Zimtsäuremethylester enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp ₇₆₀ °	Gew.-% Zimtsäure- methylester	Komponente	Kp ₇₆₀ °	Gew.-% Zimtsäure- methylester
Wasser ³⁾	99,9	4,5	Äthylenglykol ²⁾	196,2	15
1-Chlor-naphthalin ⁴⁾	260,7	45	Acetamid ²⁾	219,1	38
Diphenylmethan ¹⁾	261,55	ca. 95	Isoamylbenzoat ²⁾	260,55	47,5
Diphenyläther ¹⁾	259,1	ca. 17	Phenyllessigsäure ⁴⁾	261,8	97

¹⁾ LECAT, *R.* **46**, 244. — ²⁾ L., *R.* **47**, 15—17. — ³⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 121. — ⁴⁾ L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22, 111.

in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Zimtsäuremethylester wird durch überschüssiges festes Kaliumhydroxyd erst bei Wasserbadtemperatur verseift (TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* **186**, 1847).

Gibt mit Methanol in Gegenwart von Chlor α -Chlor- β -methoxy-hydrozimtsäure-methylester (F: 54—55°), in Gegenwart von Brom den Methylester des Zimtsäuredibromids und α -Brom- β -methoxy-hydrozimtsäure-methylester (F: 66—67°) (JACKSON, *Am. Soc.* **48**, 2169, 2172). Beim Erhitzen von Zimtsäuremethylester mit Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel auf 180° entstehen Hydrozimtsäuremethylester und Cyclohexanon; geringe Mengen Hydrozimtsäuremethylester entstehen auch beim Erhitzen mit Dimethylcyclohexan, Dihydropinen oder Äthylstearat in Gegenwart von Nickel auf 230°, wobei Äthylstearat in Methyloleat übergeht (ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc. [A]* **96**, 327; *C.* **1920** I, 735). Geschwindigkeit der Umesterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **4** [1921], 194, 200. Zimtsäuremethylester lagert Rhodan in Eisessig + Tetra-chlorkohlenstoff im Dunkeln nicht an (KAUFMANN, *B.* **59**, 1391).

Einfluß auf das Blutbild bei Kaninchen: CLAESON, *C. r. Soc. Biol.* **95** [1926], 1056; *Skand. Arch. Physiol.* **53** [1928], 266; *C.* **1927** I, 474; **1928** I, 2419; vgl. a. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 399, 402. Zimtsäuremethylester hemmt die Entwicklung von *Penicillium glaucum* (SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* **71**, 834; *C.* **1926** II, 1959). — Über Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 124; vgl. a. CLEMENTE, *C.* **1927** II, 1405.

Polymerer Zimtsäuremethylester (C₁₀H₁₀O₂)_x (E I 228). F: 321° (STORBE, *B.* **58**, 2862).

Zimtsäure-äthylester, Äthylcinnamat C₁₁H₁₂O₂ = C₆H₅ · CH : CH · CO₂ · C₂H₅ (H 581; E I 228). V. Im Sannaöl (aus dem Rhizom von *Hedychium spicatum* Sm.) (NAKAO, SHIBUYE, *C.* **1925** I, 974; *Chem. Abstr.* **19** [1925], 704). — B. Bildung aus Benzaldehyd und Äthylacetat in Gegenwart von Natrium (vgl. H 574; E I 225, 228) s. S. 377. Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Aluminiumäthylat auf Zimtaldehyd in absol. Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (ENDOH, *R.* **44**, 871, 872). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Zimtsäurenitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 178). Durch Einw. von Kaliumjodid auf Zimtsäuredibromid-äthylester in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure (VAN DUIN, *R.* **45**, 347). Neben Hydrozimtsäureäthylester und anderen Produkten beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkspänen versetzte Lösung von Benzoylessigester in absol. Alkohol (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 147). — Darstellung durch Erwärmen von Zimtsäure mit alkoh. Schwefelsäure in Gegenwart von Aluminiumsulfat auf 100°: KOTAKE, FUJITA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **1**, 65; *C.* **1928** II, 1545.

F: 7,5° (VAN DUIN, *R.* **45**, 347). Kp₇₆₀: 271,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 23); Kp₂₅: 157° (KINDLER, *A.* **452**, 112); Kp₂₄: 158,5—159° (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 632); Kp_{12,5}: 140,4—140,6° (korr.) (VAN D.). D₄¹⁵: 1,0566 (v. AU., SCHM.); D₂₀⁴: 1,0491 (VAN D.). Viskosität bei ca. 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Parachor: SUGDEN, *Soc. 125*, 1184. n_D²⁰: 1,5600 (VAN D.). Über das Absorptionsspektrum im Ultrarot bis 14 μ vgl. LECOMTE, *C. r.* **178**, 1531, 2075. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* **118**, 12; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Zimtsäureäthylester: KATZ, *Kautschuk* **1927**, 220. Dielektr.-Konst. bei 16°: 5,83 (KERR, *Soc.* **1926**, 2798).

Sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd (DE CARLI, *G.* **57**, 351), mischbar mit flüssigem Ammoniak (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 570). Kryoskopisches Verhalten in Zinn(IV)-bromid: HIEBER, *A.* **439**, 131. Bildet ein azeotropes Gemisch mit Isoeugenolmethyläther (Kp₇₆₀: 270,4°; ca. 7% Äthylcinnamat) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 23). Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol: KERR, *Soc.* **1926**, 2798. Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 349 T; *C.* **1927** I, 10.

Zimtsäureäthylester gibt mit 30%igem Wasserstoffperoxyd ein unbeständiges Peroxyd; schwächeres Wasserstoffperoxyd wirkt nicht ein (FERNANDEZ, *Bl.* [4] 87, 1088). Die Hydrierung zu Hydrozimtsäureäthylester (vgl. H 582; E I 228) erfolgt bei Gegenwart von bei 310—330° reduziertem, auf Kieselgur gefälltem Nickel in wäBr. Alkohol bei Zimmertemperatur ziemlich rasch (TANAKA, *Ch. Z.* 48, 25; C. 1924 I, 1878). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter verschiedenen Bedingungen: ARMSTRONG, HILDITCH, *J. Soc. chem. Ind.* 39 [1920], 122—124 T; *Pr. roy. Soc. [A]* 98, 29; 100, 243, 245; C. 1921 I, 650; 1922 I, 1267; in Gegenwart von Platin- oder Palladiumschwarz (aus den Oxyden) in Alkohol bei 25° und 2—3 Atm. Druck: KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 1149. Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991. Zimtsäureäthylester gibt bei der Einw. von amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in Alkohol bei 20° Hydrozimtsäureäthylester (STEINKOPF, WOLFRAM, A. 480, 148). Bei der Reduktion mit Natrium und Essigsäure in Äther in Gegenwart von Natriumacetat-Lösung bei —5° entstehen geringe Mengen Hydrozimtalkohol (PRINS, *R.* 42, 1052).

Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von Zimtsäureäthylester in absol. Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge erhält man β -Chlor-styrol, α -Chlor-zimtsäure und wenig α -Chlor- β -äthoxy-hydrozimtsäure (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 49, 2076). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff in diffusum Licht bei 4°: HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 193; C. 1926 I, 70. Bei langsamem Eintragen von Zimtsäureäthylester in Salpetersäure (D: 1,52) bei 25—30° erhält man 2-Nitro-zimtsäure-äthylester und 4-Nitro-zimtsäure-äthylester (GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* 68, 129; C. 1928 II, 984; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frld.* 1 [1888], 125). Zimtsäureäthylester gibt mit 1 Atom Kalium in siedendem Äther eine zinnoberrote, in Äther schwer lösliche Kaliumverbindung¹⁾, die durch Wasser unter Bildung von Zimtsäureäthylester und harzartigen Kondensationsprodukten zersetzt wird (SCHEIBLER, VOSS, *B.* 58, 403). Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,024 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, A. 452, 113; *Ar.* 1929, 544. Bei monatelangem Aufbewahren von Zimtsäureäthylester und flüssigem Ammoniak im Rohr entstehen β -Amino-hydrozimtsäure-amid, geringere Mengen Zimtsäureamid und wenig β -Amino-hydrozimtsäure (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* 45, 570). Beim Leiten von Zimtsäureäthylester und Ammoniak über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 490—500° entstehen Zimtsäurenitril, Äthylen und geringere Mengen Acetaldehyd und Wasserstoff (MAILHE, *Bl.* [4] 27, 228; A. ch. [9] 13, 223).

Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 4 [1921], 199, 200. Einw. von Chlor und Äthylalkohol s. oben. Zimtsäureäthylester gibt mit Diazomethan in Äther 4-Phenyl- Δ^4 -pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (v. AUWERS, CAUER, A. 470, 302). Gibt bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Barytwasser Phenylbernsteinsäure (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* 121, 53). Gleichgewicht der Reaktion mit Natriummalonester (H 582) unter verschiedenen Bedingungen: INGOLD, POWELL, *Soc.* 119, 1978, 1980. Bei der Einw. von Rhodan auf Zimtsäureäthylester in Äther entstehen sehr geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 153° (CHALLENGER, SMITH, PATON, *Soc.* 128, 1055). Zimtsäureäthylester kondensiert sich mit Diacetonitril (E II 8, 424) in Kaliumäthylat-Lösung zu N-Cinnamoyl-diacetonitril (S. 391); reagiert analog mit Benzoacetodinitril (Syst. Nr. 1290) (HENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3424). Liefert beim Erhitzen mit Benzolsulfonsäurebenzylester auf 130° und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Natronlauge geringe Mengen höherschmelzende α -Benzyl-zimtsäure und α,β -Dibenzyl-zimtsäure $C_{25}H_{20}O_4$ (?) (amorph; schmilzt unscharf bei 50—55°) (FÖLDI, *B.* 61, 1615). Gibt beim Kochen mit Benzidin N,N'-Dicinnamoyl-benzidin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1928, 251). Beim Erhitzen mit 2-Amino-thiophenol auf 230—240° in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht 3-Oxo-2-benzyl-2,3-dihydro-[benzo-1,4-thiazin] $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* 1927, 2748).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 403. Wirkung auf das Blutbild bei Kaninchen: CLAESON, *C. r. Soc. Biol.* 95, 1057; *Skand. Arch. Physiol.* 58, 271; C. 1927 I, 474; 1928 I, 2419. — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 124. Kaliumverbindung s. oben. — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_{11}H_{14}O_2 + SnCl_4$. F: 136° (HIEBER, A. 439, 118). Sehr schwer löslich in Äthylenbromid, leicht in Nitrobenzol. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid und Nitrobenzol: H.

Polymerer Zimtsäureäthylester $(C_{11}H_{14}O_2)_x$ (E I 229). Röntgenographische Untersuchung: KATZ, *Kautschuk* 1927, 220.

Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N$ (H 583). Ist als (nicht ganz einheitlicher) 1,2,6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{27}H_{23}O_3N$ (Syst. Nr. 1349) erkannt worden (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2514, 2518).

¹⁾ Vgl. dazu S. 297 Anm.

Verbindung $C_{20}H_{23}O_2N$ (H 583). Ist als β,γ,β' -Triphenyl- γ -cyan-pimelinsäure (Syst. Nr. 1016) erkannt worden (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2514, 2518).

Zimtsäure-propylester, Propylcinnamat $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 583). K_{p750} : 279° (KAILAN, ALBERT, *M.* 72 [1939], 170). Viscosität bei ca. 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1526,0 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1612). Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 573; C. 1925 I, 617.

Zimtsäure-isopropylester, Isopropylcinnamat $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 268—270°; D_{16}^{20} : 1,017 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 12, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei ca. 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 12; *Phys. Z.* 25, 573; C. 1925 I, 617.

Zimtsäure-butylester, Butylcinnamat $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Kp: 288—289°; D_{16}^{20} : 1,013 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei ca. 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 573; C. 1925 I, 617.

Zimtsäure-isobutylester, Isobutylcinnamat $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 583). K_{p15} : 145°; D_{16}^{20} : 1,012 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei ca. 20°: Vo., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 573; C. 1925 I, 617. — Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991. — Riecht balsamisch, an Ladanumharz erinnernd; über Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 124.

Zimtsäure-isoamylester, Isoamylcinnamat $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$ (E I 229). Wirkung auf das Blutbild bei Kaninchen: CLAESON, *C. r. Soc. Biol.* 95, 1057; *Skand. Arch. Physiol.* 58, 273; C. 1927 I, 474; 1928 I, 2419. — Riecht ambraartig, an Kakao erinnernd; über Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 124.

Zimtsäure-allylester, Allylcinnamat $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (E I 230). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei 16°: LEBEDEV, KOBLJANSKI, JAKUBTSCHIK, *Ж.* 56, 265; *Soc.* 127, 422.

Zimtsäure-cyclohexylester, Cyclohexylcinnamat $C_{15}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. F: 28°; K_{p12} : 195°; D_{16}^{20} : 1,054 (unterkühlt) (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung der unterkühlten Flüssigkeit bei ca. 20°: Vo., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 573; C. 1925 I, 617. — Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991.

Zimtsäure-d-citronellylester, d-Citronellylcinnamat $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH(CH_3)_2$. Über Vorkommen im äther. Öl von *Leptospermum scoparium* Forst. (Manukaöl) vgl. GARDNER, *J. Soc. chem. Ind.* 44, 529 T; C. 1926 I, 1483; SHORT, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 97 T; C. 1926 II, 2123.

Zimtsäure-l-menthylester, l-Menthylcinnamat $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 583; E I 230). Zur Darstellung durch Erhitzen von Cinnamoylchlorid mit l-Menthol (H 583) vgl. MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 452. — F: 38° (McC., SH.). K_{p25} : 234—237° (SANDBORN, MARVEL, *Am. Soc.* 48, 1411); K_{p3} : 174° (McC., SH.). $[\alpha]_D^{25}$: —59,5° (Chloroform; p = 7,5) (S., M.); $[M]_D^{25}$: —218,5° (Benzol; c = 5) (McC., SH.). — Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, *Am. Soc.* 46, 1636.

Cinnamat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{19}H_{26}O_2 =$

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot C \begin{matrix} \nearrow C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \searrow CH_2 - CH_2 \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen von Campholcarbinol (E II 6, 54) mit Cinnamoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 85). — Dicks, fast geruchloses Öl. K_{p11} : 217°; $K_{p0,5}$: 148° (R., F.). D_4^{20} : 1,0167; $[\alpha]_{D_{20}}^{20}$: +32,43°; $[\alpha]_D^{20}$: +41,25°; $[\alpha]_{D_{20},1}^{20}$: +49,06°; $[\alpha]_{D_{20},1}^{20}$: +64,93° (unverdünnt) (R., PERRET, *Helv.* 9, 105).

Cinnamat des Undecanaphthenols $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{11}H_{21}$. B. Aus Undecanaphthenol (E II 6, 56) und Cinnamoylchlorid bei 50° (KOMPPA, *B.* 62, 1568). — Dicks, fast geruchloses Öl. Erstarrt nicht bei —70°. K_{p7} : 219—220°. D_4^{20} : 1,0022. n_D^{20} : 1,5325; n_D^{25} : 1,5373; n_D^{30} : 1,5533. — Gibt mit Brom in Chloroform ein dickflüssiges Additionsprodukt.

Zimtsäure-phenylester, Phenylcinnamat $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 584; E I 230). *Darst.* Man erwärmt Zimtsäure mit 1 Mol Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Wasserbad, kühlt, setzt 1 Mol Phenol hinzu, erhitzt 1 Stde. auf dem Dampfbad und führt die Reaktion durch kurzes Erhitzen auf dem Sandbad zu Ende; Reinigung erfolgt durch Destillation unter 15 mm Druck und Krystallisation aus Alkohol (Ausbeute bis 75%) (WOMACK, MCWHIRTER, *Org. Synth.* 20 [1940], 77). — Bei der thermischen Zersetzung (H 584) entsteht außer Stilben

und Kohlendioxyd auch etwas Phenol (SKRAUP, BENG, B. 60, 945). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* 4, 243.

Zimtsäure - [4-chlor-phenylester], [4-Chlor-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. B. Aus Cinnamoylchlorid und 4-Chlor-phenol bei 160° (SKRAUP, BENG, B. 60, 946). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (SK., B.; ANSCHÜTZ, B. 60, 1322). — Gibt beim Erhitzen auf 320—330° 4-Chlor-stilben, Kohlendioxyd und geringe Mengen Kohlenoxyd (SK., B.; A.).

Zimtsäure - [4-brom-phenylester], [4-Brom-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (ANSCHÜTZ, B. 60, 1322). — Liefert beim Erhitzen auf höhere Temperatur 4-Brom-stilben, Kohlendioxyd und geringe Mengen Kohlenoxyd.

Zimtsäure - [2-nitro-phenylester], [2-Nitro-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 84,5° (ANSCHÜTZ, B. 60, 1322).

Zimtsäure - [4-nitro-phenylester], [4-Nitro-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln. F: 146° (ANSCHÜTZ, B. 60, 1322). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

Zimtsäure - m - tolylester, m - Tolylcinnamat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (H 584). B. Aus m-Kresol und Cinnamoylchlorid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, FRÜHLING, A. 422, 221). — Nadeln (aus Äther). F: 65°. — Zerfällt bei langsamem Erhitzen in 3-Methylstilben und Kohlendioxyd (v. AU., F.). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 403.

Zimtsäure benzylester, Benzylcinnamat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 584; E I 231). B. Durch Kondensation von Benzylacetat mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHEIBLER, FRIESE, A. 445, 157). — Darst. Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit überschüssigem Natriumcinnamat in Wasser auf 110—115° (vgl. H 584) (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* 42, 2065) oder von Natriumcinnamat mit überschüssigem Benzylchlorid in Gegenwart von etwas Diäthylamin auf 130—140° (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* 43, 1674). — F: 35—36° (MANTA, *Bl.* [4] 53 [1933], 1285), 33—34° (VOL., VL.), 30° (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Kp₂₂: 228—230° (VOL., VL.). D₁₅: 1,109 (unterkühlt) (VOR., W.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1927, 782. Viscosität und Strömungsdoppelbrechung von unterkühltem Zimtsäurebenzylester bei ca. 20°: VOR., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 573; C. 1925 I, 617. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Kalilauge in Alkohol + Aceton bei 20°: VOL., VL., *Am. Soc.* 43, 1676. — Geht im menschlichen Organismus nach oraler Einnahme in Hippursäure über (SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* 155, 172; C. 1925 I, 702). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 404; vgl. a. GAINSBOROUGH, JORY, *Lancet* 216, 1142; C. 1929 II, 1177.

Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 124; vgl. a. CLEMENTE, C. 1927 II, 1405.

Zimtsäure - [γ-phenyl-propylester] $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$ (H 584). Riecht kräftig balsamisch; Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 124.

Zimtsäure-carvacrylester, Carvacrylcinnamat $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 65—66° (FOOTE, C. 1929 I, 242). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Zimtsäure-thymylester, Thymylcinnamat $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 584). Spaltet beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Kohlendioxyd ab (ANSCHÜTZ, B. 60, 1321). Lagert sich bei 48-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol unterhalb 20° in 4-Cinnamoyl-thymol (E II 8, 229) um (ROSEN MUND, SCHNURR, A. 460, 80, 83).

Koprosterin-cinnamat $C_{36}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Dihydrocholesterin-cinnamat $C_{36}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Zimtsäure-cinnamylester, Cinnamylcinnamat, Styracin $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (H 585). B. Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Aluminiumäthylat auf Zimtaldehyd in absol. Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (ENDO, R. 44, 871, 873). — Riecht balsamisch, etwas blumig; Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfümierungstechnik [Wien 1933], S. 124; vgl. a. CLEMENTE, C. 1927 II, 1405.

Zimtsäure-tetralyl-(6)-ester, Tetralyl-(6)-cinnamat $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus Tetralol-(6) (E II 6, 536) und Cinnamoylchlorid in Pyridin (THOMS, KROSS, *Ar.* 1927, 341). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol + Benzin). F: 77,5°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

Cholesterin-cinnamat $C_{36}H_{58}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{45}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Sitosterin-cinnamat $C_{38}H_{56}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{49}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Stigmasterin-cinnamat $C_{38}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Lupeol cinnamat $C_{38}H_{56}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$ (H 585; E I 231 als $C_{40}H_{56}O_2$ aufgeführt). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Lupeol (E II 6, 571) zitierte Literatur.

Zimtsäure- β -naphthylester, β -Naphthylcinnamat $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ (H 585). Geht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Kohlendioxyd und geringen Mengen Kohlenoxyd in 2-Styryl-naphthalin über (SELDEN, Dissert. [Erlangen 1888], S. 10; ANSCHÜTZ, B. 60, 1321).

Ergosterin-cinnamat $C_{37}H_{50}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{28}H_{43}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2-Cinnamoyloxy-1-[α -phenyl-propyl]-3-benzyliden-cyclohexen-(1) $C_{31}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C(\cdot CH : C_6H_5) \cdot CH_2$. B. Durch Umsetzung von 1.3-Dibenzyliden- $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C \begin{smallmatrix} \parallel \\ CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Cinnamoylchlorid (MANOLESCO, C. r. 172, 1362). — Krystalle. F: 122—123°. Sehr schwer löslich in Äther, löslich in heißem Benzol. — Gibt bei der Verseifung Zimtsäure und ein nicht krystallisierendes Öl.

β -Cinnamoyloxy- β' -dimethylamino-diäthyläther, Cinnamat des Dimethylaminoäthylglykols $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{21}O_3N + HCl$. B. Aus β -Oxy- β' -dimethylamino-diäthyläther und Cinnamoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, Bl. [4] 41, 1052). Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Wirkt anästhetisch.

[β -Dimethylamino-äthyl]-[β -cinnamoyloxy- β -methyl-butyl]-äther $C_{18}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. B. Aus [β -Dimethylamino-äthyl]-[β -oxy- β -methyl-butyl]-äther und Cinnamoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, Bl. [4] 41, 1056). Krystallisiert nicht. Wirkt anästhetisch.

cis-Chinit-dicinnamat $C_{24}H_{24}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_{10}$. B. Neben trans-Chinit-dicinnamat bei der Einw. von Cinnamoylchlorid auf cis-Chinit (E II 6, 747) bei Gegenwart von Pyridin in kaltem Chloroform (PALFRAY, ROTHSTEIN, C. r. 189, 189; Bl. [4] 45, 859). — F: 122° (Maquennescher Block). Leichter löslich als trans-Chinit-dicinnamat.

trans-Chinit-dicinnamat $C_{24}H_{24}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_{10}$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 189° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, C. r. 189, 189; Bl. [4] 45, 860). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Benzol.

Guajacoliccinnamat, Styracol $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 585). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 404.

3.4-Dicinnamoyloxy-toluol, Homobrenzcatechin-dicinnamat $C_{26}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3$ (H 586). F: 148—149° (ROSENEMUND, BOEHM, Ar. 1926, 459).

3.4-Dicinnamoyloxy-1.6-diphenyl-hexadien-(1.5), Hydrocinnamoin-dicinnamat $C_{36}H_{30}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH : CH \cdot C_6H_5)]_2$. B. Aus Hydrocinnamoin (E II 6, 1006) und Cinnamoylchlorid in Pyridin bei mehrtägigem Aufbewahren (KUHN, WINTERSTEIN, Helv. 11, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

Dulcit-hexacinnamat, Hexacinnamoyldulcit $C_{40}H_{60}O_{12} = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus Dulcit und Cinnamoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (ZELLNER, M. 48, 484). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 232—233°.

Zimtsäure-[α -chlor-benzylester], [α -Chlor-benzyl]-cinnamat $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. B. Aus je 1 Mol Benzaldehyd und Cinnamoylchlorid bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, Am. Soc. 48, 653, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 80°.

[α -Chlor-4-brom-benzyl]-cinnamat $C_{16}H_{12}O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4Br$. B. Aus je 1 Mol 4-Brom-benzaldehyd und Cinnamoylchlorid bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, Am. Soc. 48, 653, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92—93°.

3-Cinnamoyloxymethyl-d-campher, Cinnamat des [d-Campheryl-(3)]-carbinols (Camphyl-carbinols) $C_{30}H_{44}O_3 = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus [d-Campheryl-(3)]-carbinol (E II 8, 28) und Cinnamoylchlorid in Pyridin (RUPE, SCHAERER, Helv. 8, 862). — Sehr dickflüssiges Öl. Siedet im Hochvakuum bei 145°. D_4^{20} : 1,1004. $[\alpha]_D^{20}$: +46,06° (unverdünnt),

+ 21,8° (Benzol; $p = 10$). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., SCH. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

Zimtsäure-[4-brom-phenacyl-ester], [4-Brom-phenacyl]-cinnamat $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon und Natriumcinnamat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1048). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145,6—146°. Löslichkeit in 73%igem Alkohol: J., R.

Alizarin-2-cinnamat, 2-Cinnamoyl-alizarin $C_{23}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit Zimtsäure oder Zimtsäureanhydrid in Nitrobenzol auf 170° (GREEN, *Soc.* 1927, 2932). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 209°.

Essigsäure-zimtsäure-anhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 586). Bei der Umsetzung von Natriumcinnamat mit 1 Mol Acetylchlorid erhielten AUTENRIETH, THOMAE (B. 57, 426, 433) je nach den Bedingungen Zimtsäureanhydrid und Zimtsäure oder ein Öl, das beim Aufbewahren in Zimtsäureanhydrid und Acetanhydrid übergang¹⁾.

Zimtsäure-anhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO)_2O$ (H 586; E I 232). B. Beim Kochen von Zimtsäure mit $\frac{1}{2}$ Mol Oxalylchlorid in Benzol oder ohne Lösungsmittel (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 607). — Verharzt beim Bestrahlen mit Sonnenlicht teilweise unter Auftreten von Zimtaldehyd-Geruch und Bildung geringer Mengen Benzoesäure (STOBBE, B. 58, 2863).

Cinnamoyl-[(—)-Äpfelsäure]-diäthylester $C_{17}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erwärmen von l(—)-Äpfelsäure-diäthylester mit Cinnamoylchlorid (FREUDENBERG, Noß, B. 58, 2403). — Hellgelbes Öl. Kp_2 : 195°. D^{20} : 1,145; D^{100} : 1,079. $[\alpha]_{D^{20}}^{20}$: +2,11°; $[\alpha]_{D^{100}}^{100}$: —4,20°; $[\alpha]_{D^{20}}^{20}$: +3,57°; $[\alpha]_{D^{100}}^{100}$: —3,85° (unverdünnt).

Zimtsäure- $[\beta]$ -diäthylamino-äthylester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 586). Pharmakologisches Verhalten: KUWAHATA, OCHIAI, NUKITA, zit. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 407.

Zimtsäure- $[\gamma]$ -diäthylamino-propylester $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. Flüssig (WARREN, *J. am. pharm. Assoc.* 12 [1923], 516). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 406; vgl. a. HOOPER, BECKER, C. 1925 II, 950. — Hydrochlorid, Apothecin $C_{16}H_{23}O_2N + HCl$. Körniges Pulver. F: 135°; löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; die wäßr. Lösung reagiert neutral (ANONYMUS, *Chem. Abstr.* 14 [1920], 3500). Wurde als Lokalanästhetikum (Ersatz für Novocain) verwendet (ANONYMUS; SHIELDS, *Chem. Abstr.* 12 [1918], 1076). Gibt mit konz. Schwefelsäure und einer Spur Formaldehyd nach einiger Zeit eine bräunliche Rosafärbung, die allmählich in ein intensives Mahagonibraun übergeht (WARREN); weitere Nachweisreaktionen: W., *J. am. pharm. Assoc.* 12, 518, 521; ANONYMUS. — Pikrat. F: 110,5—111,5° (ANONYMUS, *Chem. Abstr.* 14, 3501). — Antimonyltartrat $C_{16}H_{23}O_2N + (SbO)C_4H_5O_6$ (BRAHMACHARI, C. 1925 II, 2067).

Dicinnamoylperoxyd $C_{18}H_{14}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O]_2$. B. Aus Cinnamoylchlorid und 5%igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Pyridin in Aceton (GELISSEN, D.R.P. 480362; C. 1929 II, 2831; *Frdl.* 16, 374). — Nadeln (aus Aceton). F: 144° (G.; BÖESEKEN, G., *Versl. Akad. Amsterdam* 84, 460; C. 1926 I, 6). — Gegen Wasser beständig (B., G.). Liefert beim Kochen mit Chloroform nicht näher beschriebene 2- und 4-Trichlormethyl-zimtsäure (G.).

Zimtsäure-chlorid, Cinnamoylchlorid $C_6H_5 \cdot OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl$ (H 587; E I 233). B. Bei der Destillation von Alloximtsäurechlorid (JONES, MASON, *Am. Soc.* 49, 2533; vgl. LOHAUS, *J. pr.* [2] 119, 235). — *Darst.* Durch Behandlung von Zimtsäure mit einem Gemisch aus Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (GASTALDI, G. 51 II, 301 Anm. 1). Durch Kochen von Natriumcinnamat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). — Kp_{16} : 147° (BORSCHKE, PETER, A. 453, 153); Kp_2 : 101° (J., M., *Am. Soc.* 49, 2534).

Cinnamoylchlorid gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat unter Zusatz von Chinolin, Thiochinanthren oder geschwefeltem Chinolin in Xylol bei 122° und 560 mm Druck Zimtaldehyd und geringe Mengen Zimtsäure (ROSENMUND, ZETTSCHKE, B. 56, 1483). Liefert bei der Behandlung mit überschüssigem Benzol und Aluminiumchlorid (vgl. E I 233) bei Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff nur β,β -Diphenyl-propionphenon und geringere Mengen β,β -Diphenyl-propionsäure (MCKENZIE, BARROW, *Soc.* 119, 72). Analog der Umsetzung mit Anisol bzw. o-Kresol und Aluminiumchlorid (H 587) verlaufen auch die Umsetzungen mit p-Kresolmethyläther (SIMONIS, LEAR, B. 59, 2911), 4-Methoxy-o-xylol (SI., DANISCHEWSKY, B. 59, 2918; v. AUWERS, RISSE, B. 64 [1931], 2216, 2221), 4-Methoxy-m-xylol (SI., D.), Resorcin (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 110; C. 1928 II, 1885), Resorcindimethyläther und -diäthyläther (SI., LEAR, B. 59, 2912; SI., D., B. 59, 2916; v. AU., R.), Hydrochinondimethyläther (SI., D., B. 59, 2915) und Hydrochinondiäthyläther (SI., LEAR, B. 59, 2912) in Gegenwart

¹⁾ Vgl. a. den Artikel Essigsäure-benzoesäure-anhydrid, S. 146.

von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol unter Bildung entsprechender Chalkonderivate, wobei unter bestimmten Bedingungen auch Hydrolyse von Phenoläthergruppen eintritt. Cinnamoylchlorid gibt mit Phloroglucin in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5.7-Dioxy-flavanon, wenig 2'.4'.6'-Trioxy-chalkon, 2.4.6-Tricinnamoyl-phloroglucin (E II 8, 598) und geringe Mengen anderer Produkte (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 111; *C.* 1928 II, 1885; K. W. ROSENMUND, M. ROSENMUND, *B.* 61, 2611). Liefert mit Diazomethan in Äther eine gelbliche kristalline Substanz, die beim Aufbewahren ölig wird und beim Abkühlen einer Lösung in Petroläther gelbe Prismen (F: 77—78°) gibt (BRADLEY, SCHWARZENBACH, *Soc.* 1928, 2909). Zur Umsetzung mit Natriumacetessigester (E I 233) vgl. noch BORSCHÉ, PETER, *A.* 453, 153; beim Behandeln von 2 Mol Natriumacetessigester mit 1 Mol Cinnamoylchlorid, Zerlegen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Destillieren unter vermindertem Druck erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ (s. u.) (B., P., *A.* 453, 154). Cinnamoylchlorid gibt beim Erwärmen mit 2-Amino-thiophenol und Natriumäthylat-Lösung 2-Styryl-benzthiazol (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* 1927, 2748).

Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$, vielleicht 6-Methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-pyron-(2)-carbon-säure-(5)-äthylester $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC - O - C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* s. o. — Prismen (aus Methanol). F: 80° (BORSCHÉ, PETER, *A.* 453, 154). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge oder mit verd. Salzsäure und Eisessig β -Phenyl- γ -acetyl-buttersäure.

Zimtsäure-bromid, Cinnamoylbromid $C_9H_7OBr = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COBr$ (E I 233). *B.* Durch Kochen von Natriumcinnamat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609). — F: 47—48°. Kp_{40} : 180—184°.

Zimtsäure-amid $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 587; E I 233). Zur Bildung durch Einw. von Ammoniak auf Zimtsäureäthylester (E I 233) vgl. STOSIUS, PHILIPPI, *M.* 45, 570. — F: 147—148° (YATHIRAJA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 57; *C.* 1926 I, 70; KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 6, 195; *C.* 1928 I, 1030). Ultraviolett-Absorptions-spektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* 58, 2860. — Geht bei monatelanger Bestrahlung mit Sonnenlicht in α -Truxillsäure-diamid über (STOBBE, *B.* 58, 2860, 2863). Schwer verseifbar (STOSIUS, PH.); Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge und Schwefelsäure bei 100°: Y., SU., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 65. Gibt beim Kochen mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen mit kalter verdünnter Schwefelsäure Zimtsäurenitril (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615); bei der analogen Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid entsteht ein braunes, zähflüssiges Öl, das bei der Destillation verharzt (MAXIM, *A. ch.* [10] 9, 107). — $C_9H_9ON + HCl$. Gelbe Tafeln. F: 147° (Zers.) (KOBAYASHI).

Zimtsäure methylamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 587; E I 233). *B.* Beim Erwärmen von Zimtaldoxim-N-methyläther mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* 1926, 2415). Aus Zimtsäureäthylester und Methylamin in wäbr. Methanol (B., D.).

Zimtsäure-diäthylamid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 588). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther oder Äther + Benzol β -Phenyl-n-valeriansäure-diäthylamid; reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von $\beta\beta$ -Diphenyl-propionsäure-diäthylamid (MAXIM, *A. ch.* [10] 9, 103).

[Cinnamoyl-(+)-asparaginsäure]-diäthylester $C_{17}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Cinnamoylchlorid in absol. Äther auf [(+)-Asparaginsäure]-diäthylester in Pyridin anfangs bei 0°, später bei 20° (FREUDENBERG, NOß, *B.* 58, 2406). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 72°. D_4^{20} (unterkühlt): 1,154; D_4^{100} : 1,099 (F., N., *B.* 58, 2404). $[\alpha]_{578}^{20}$: +7,97°; $[\alpha]_{578}^{100}$: +6,16°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +9,04°; $[\alpha]_{546,1}^{100}$: +6,82° (unverdünnt). Rotationsdispersion von Lösungen in Ameisensäure bei 18° und 22°: F., N. In Pyridin ist bei Konzentrationen bis zu 54% keine optische Drehung wahrzunehmen.

β -Cinnamoylimino-butyronitril bzw. β -Cinnamoylamino-crotonsäurenitril (N-Cinnamoyl-diacetonitril) $C_{13}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (E II 3, 424) durch Einw. von Cinnamoylchlorid und Pyridin in Äther oder besser durch Umsetzung mit Zimtsäureäthylester in Kaliumäthylat-Lösung (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3424). — Tafeln (aus Methanol oder Eisessig). F: 191—192°. — Gibt mit Brom in Chloroform N-[α -Brom-cinnamoyl]-diacetonitril (S. 399). Gibt beim Erwärmen mit 1n-Natronlauge Zimtsäure, beim Kochen mit konz. Salzsäure auch etwas Zimtsäureamid. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

Zimtsäure-amidjodid $C_9H_9NI_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot Cl_2 \cdot NH_2$. (H 589). Ist wahrscheinlich analog Benamidjodid (S. 195) als Dihydrojodid des Zimtsäurenitrils aufzufassen (vgl. HANTZSCH, *B.* 64 [1931], 667).

Zimtsäure-iminoäthyläther $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C : (NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{13}ON + HCl$. *B.* Bei 2—4-wöchiger Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff auf Zimtsäurenitril in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1597, 1603). Wird durch Wasser erst beim

Erwärmen in Zimtsäureäthylester und Ammoniumchlorid gespalten. Geht beim Schütteln oder Rühren mit 3 Mol Kaliumcarbonat-Lösung und 10 Tln. Äther in eine Verbindung $C_{22}H_{26}O_2N_2$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{22}H_{26}O_2N_2$. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1597. Das Mol.-Gew. ist in Methylenchlorid ebullioskopisch bestimmt. — *B. s. o.* — Nadeln. Schmilzt unscharf bei 100—110° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1604). Leicht löslich in Alkohol, Methylenchlorid und Chloroform, schwer in Benzol, Äther und Wasser. Reagiert schwach sauer. — Liefert beim Behandeln mit Mineralsäuren Salze des β -Amino-hydrozimtsäure-äthylesters.

Zimtsäure-nitril, Styrylcyamid $C_9H_7N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CN$ (H 589; E I 234). *B.* Bei kurzem Erhitzen von β -Zimtaldoxim-O-[2.4-dinitro-phenyläther] (E II 7, 279) mit 5%iger alkoholischer Kalilauge (BRADY, TRUSZKOWSKI, *Soc.* 125, 1093). Beim Leiten von Zimtsäureäthylester und Ammoniak über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 490—500° (MAILHE, *Bl.* [4] 27, 228; *A. ch.* [9] 18, 223). — $F: 18^\circ$ (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615). $Kp: 257-258^\circ$; $Kp_{60}: 170-172^\circ$ (W., Hy.); $Kp_{16}: 135^\circ$ (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 58, 2071). $D_{20}^{20}: 1,0304$; $n_{D,20}^{20}: 1,5854$; $n_{D,15}^{20}: 1,5947$; $n_{D,10}^{20}: 1,6193$ (v. AU., O.); $D_4^{15,2}: 1,0374$; $n_{D,4}^{15,2}: 1,5917$; $n_{D,5}^{15,2}: 1,6009$; $n_{D,6}^{15,2}: 1,6282$; $n_{D,7}^{15,2}: 1,6537$ (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1596).

Gibt beim Leiten über Nickel im Wasserstoffstrom bei 250° Cinnamylamin und geringe Mengen Hydrocinnamylamin sowie Benzol und Homologe (MAILHE, *Bl.* [4] 27, 228; *A. ch.* [9] 18, 223). Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser Zimtaldehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1877). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser oder verd. Alkohol entstehen Hydrozimtsäurenitril und eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 212—212,5° (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2335). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELE, *Helv.* 4, 248. Gibt beim Sättigen mit Chlorwasserstoff in siedender methylalkoholischer Lösung Zimtsäuremethylester, in siedender äthylalkoholischer Lösung Zimtsäureäthylester und geringere Mengen Zimtsäureamid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 177).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 408. Riecht angenehm und schmeckt süß (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2616).

Monohydrochlorid $C_9H_7N + HCl$. *B.* Aus Zimtsäurenitril und Chlorwasserstoff in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1603). Hygroskopisches Pulver. — Dihydrojodid $C_9H_7N + 2HI$. Vgl. Zimtsäureamidjodid (S. 391).

α -Benzilmonoxim-cinnamat, O-Cinnamoyl- α -benzilmonoxim $C_{23}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α -Benzilmonoxim (E II 7, 678) und Cinnamoylchlorid in Pyridin + wenig Chloroform (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446, 228). — Scheidet sich aus der Reaktionslösung in Krystallen mit 1 $CHCl_3$ aus, die an der Luft das Chloroform langsam abgeben; $F: ca. 100^\circ$. Nadeln (aus Alkohol); $F: 117^\circ$. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther. — Beim Aufbewahren mit 10%iger Natronlauge entstehen Benzoesäure und Zimtsäure.

Zimthydroxamsäure, N-Cinnamoyl-hydroxylamin $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form (H 589). *B.* Aus Cinnamoylchlorid und Hydroxylamin in Benzol unter Eiskühlung (JONES, MASON, *Am. Soc.* 49, 2534). — $F: 119,5^\circ$.

Zimthydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-cinnamoyl-hydroxylamin $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (H 589). *B.* Aus Zimthydroxamsäure und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Essigsäure unter Eiskühlung (JONES, MASON, *Am. Soc.* 49, 2535). — $F: 156,5^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther. — $NaC_{16}H_{13}O_3N$. — $KC_{16}H_{13}O_3N$. 2,5 g lösen sich bei Zimmertemperatur in ca. 150 g Wasser; die Lösung scheidet beim Erwärmen auf 40—45° geringe Mengen einer in siedender Alkalilauge unlöslichen, bei 152° schmelzenden Verbindung (Krystalle aus Essigester oder Benzol) aus, die auch beim Behandeln von Dizimthydroxamsäure mit Sodalösung erhalten wird.

Zimthydroxamsäure-cinnamat, O,N-Dicinnamoyl-hydroxylamin, Dizimthydroxamsäure $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (H 590). Verhalten gegen Sodalösung s. im vorangehenden Artikel.

Zimthydroxamsäurechlorid, Zimthydroxamsäurechlorid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl : N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf β (?)-Zimtaldoxim in Äther unter Kühlung (REINBOLDT, *A.* 451, 178). — Nadeln (aus Ligroin). $F: 98^\circ$. — Wird durch Eisenchlorid und Natronlauge violettrot gefärbt.

N-Chloracetyl-N'-cinnamoyl-hydrazin $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Zimtsäurehydrazid (H 591) und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (VAN ALPHEN, *R.* 48, 419). — Nadeln (aus Alkohol). $F: 185^\circ$. Löslich in Alkohol, schwer löslich

in Äther und Petroläther, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Aceton und Kaliumcarbonat im Rohr auf 100° 5-Oxo-2-styryl- Δ^2 -dihydro-1.3.4-oxdiazin $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Syst. Nr. 4549).

Zimtsäureazid, Cinnamoylazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ (H 591). Zur Bildung aus Cinnamoylchlorid und Natriumazid vgl. JONES, MASON, *Am. Soc.* 49, 2531. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser bis fast zum Sieden N.N'-Distyryl-harnstoff (E II 7, 228).

b) **cis-Zimtsäure** (Allozimtsäure [68°-Säure] und Isozimtsäuren [58°-Säure und 42°-Säure]) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$ (H 591; E I 235). EISENLOHR, HASS (*Ph. Ch.* [A] 173 [1935], 249—264) und EISENLOHR, METZNER (*Ph. Ch.* [A] 178 [1937], 339—349) ziehen namentlich aus der Tatsache, daß Lösungen der verschiedenen cis-Zimtsäuren nach Übersättigung mit cis-Zimtsäure-Schmelzen jeweils die in Lösung vorgelegte Zimtsäure ausscheiden, den Schluß, daß die Lösungen der cis-Zimtsäure-Modifikationen verschieden sind. Sie erklären die Existenz verschiedener Modifikationen durch „Rotationsisomerie“ (vgl. a. H. A. STUART, Molekülstruktur [Berlin 1934], S. 97, 98; B. EISTERT, *Chemismus und Konstitution*, Bd. I [Stuttgart 1948], S. 60), auch „Atropisomerie“ genannt (vgl. R. KUHN in K. FREUDENBERG, *Stereochemie [Leipzig-Wien 1933]*, S. 810), führen sie also auf verschiedenes Azimut der einfach gebundenen Substituenten zurück. Über die Stereochemie der cis-Zimtsäuren vgl. a. JARETZKY, *Öst. Chemiker-Ztg.* 44, 241; C. 1942 I, 1613. — Das Vorliegen polymorpher Modifikationen wird in neuerer Zeit von WEYGAND, BAUMGÄRTEL (*B.* 65 [1932], 693; vgl. a. C. WEYGAND, *Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Krystalle* [Leipzig 1941], S. 67, 102, 120, 121), BILLMANN, KLIT (*Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.* 12 [1932], Nr. 4, S. 26, 47; C. 1933 I, 1568) und J. MEYER (*Ph. Ch.* [A] 174 [1935], 77; M., PFAFF, *Z. anorg. Ch.* 222 [1935], 387) auf Grund von Untersuchungen an Schmelzflüssen, von ROBINSON, JAMES (*Soc.* 1933, 1453) auf Grund der gleichen Geschwindigkeiten bei der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Bromwasserstoff angenommen; vgl. a. A. WASSERMANN in K. FREUDENBERG, *Stereochemie* [Leipzig-Wien 1933], S. 760.

Die Anzahl der bekannten cis-Zimtsäure-Modifikationen hat sich auf 4 erhöht; eine sehr unbeständige, bei 32° schmelzende Modifikation, die sehr rasch in die 42°-Säure übergeht, tritt manchmal in stark gekühlten cis-Zimtsäure-Schmelzen neben der 42°-Säure auf (WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* 65 [1932], 694, 695) und wurde von EISENLOHR, HASS (*Ph. Ch.* [A] 173 [1935], 253 Anm. 2) einmal bei der Hydrierung von Phenylpropionsäure erhalten.

Bildung von cis-Zimtsäuren. Durch Hydrierung von Phenylpropionsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in neutraler wäßriger Lösung (STOBBE, STEINBERGER, *B.* 55, 2238), in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Äther (OTT, SCHRÖTER, *B.* 60, 640), in Gegenwart von auf Stärke niedergeschlagenem kolloidem Palladium in Essigester (BOURGUEL, *C. r.* 180, 1754; *Bl.* [4] 45, 1074) oder in Alkohol (MANTA, *Bl.* [4] 53 [1933], 1280) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol, neben trans-Zimtsäure (MANTA). Man erhält hierbei je nach der Art der Aufarbeitung und je nach dem Keimgehalt der Laboratoriumsluft die 42°-Säure, die 58°-Säure oder die 68°-Säure (BOURGUEL; MANTA), die 58°-Säure (WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* 65 [1932], 693), die 58°-Säure oder die 68°-Säure (ROBINSON, JAMES, *Soc.* 1933, 1453; EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] 173 [1935], 252) oder nur die 68°-Säure (STOBBE, STEINBERGER; OTT, SCHRÖTER; J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] 145, 365; RO., J.; EI., H., *Ph. Ch.* [A] 173, 252). Nicht näher bezeichnete cis-Zimtsäure entsteht in wechselnden Mengen bei der Ultraviolett-Bestrahlung von trans-Zimtsäure in Benzol (vgl. E I 235) (STOBBE, STEINBERGER, *B.* 55, 2228), beim Bestrahlen wäßriger oder salzsaurer Lösungen und Suspensionen von trans-Zimtsäure mit Sonnenlicht (STO., LEHFELDT, *B.* 58, 2416, 2417) und beim Bestrahlen von fester β -Truxinsäure oder von β -truxinsurem Natrium mit ultravioletem Licht (STO., L., *B.* 58, 2418, 2420). Zur Bildung von cis-Zimtsäure durch Reduktion von Allo- β -bromzimtsäure mit Zinkstaub und Alkohol (H 592) vgl. noch SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1871. Gemische aus der 68°-Säure und der 58°-Säure entstehen neben anderen Produkten beim Kochen von α,α' -Dibrom- β -phenyl-glutarsäure-dimethylester oder von α -Brom- β -phenyl-butyrolacton- γ -carbonsäure-äthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1242, 1243).

Physikalische Eigenschaften von cis-Zimtsäuren¹⁾. Krystallisationsgeschwindigkeit von 68°, 58°- und 42°-Säure: WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* 65 [1932], 695. Krystallisations-

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] veröffentlichte Angaben sind berücksichtigt, sofern sie sich auf alle drei cis-Zimtsäuren erstrecken oder zum Verständnis der obenstehenden Ausführungen über die Konstitution notwendig erscheinen.

geschwindigkeit und Kernbildung in den Schmelzen von 68°, 58° und 42°-Säure: BILMANN, KLIT, *Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.* 12, Nr. 4, S. 26, 34; C. 1933 I, 1568. Verbrennungswärme von 68°-Säure: 1046,5, von 58°-Säure: 1044,1, von 42°-Säure: 1042,8 kcal/Mol bei konstantem Volumen (EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] 173 [1935], 261; EL., METZNER, *Ph. Ch.* [A] 178 [1937], 343, 344). Dipolmoment der 68°, 58° und 42°-Säure: 1,12 D (verd. Lösung in Benzol; unter Berücksichtigung des Ultrarotglieds ermittelt) (EL., H., *Ph. Ch.* [A] 173, 254, 258). Bei 10,5° lösen sich in 10 cm³ Petroläther (Kp: 30—40°) ca. 0,20, in 10 cm³ Petroläther (Kp: 60—70°) ca. 0,35 g 68°-Säure (STOBBE, STEINBERGER, *B.* 55, 2239). Mol.-Gew.-Bestimmung der 68°-Säure in Dioxan (kryoskopisch) und in Benzol oder Äther (durch isotherme Destillation) und der 42°-Säure in Dioxan und in Benzol (kryoskopisch): EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] 173, 258. Thermische Analyse der binären Systeme von trans-Zimtsäure mit 68°-Säure [Eutektikum bei 58°¹⁾ und 73,5% cis-Säure]: EL., H., *Ph. Ch.* [A] 173, 262; EL., METZNER, *Ph. Ch.* [A] 178, 347; mit 58°-Säure [Eutektikum bei 51° und 86% cis-Säure] und mit 42°-Säure (Mischkrystallbildung mit Mischungslücke bei 70—90% cis-Säure): EL., M., *Ph. Ch.* [A] 178, 346, 347. Thermodynamische Dissoziationskonstante *k* der 68°-Säure in Wasser bei 25°: $1,32 \times 10^{-4}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, LEWIS, *Soc.* 1937, 1008).

Gegenseitige Umwandlungen der cis-Zimtsäuren. Die 68°-Säure lagert sich bei längerer Einw. von Druck je nach den Bedingungen in 58°-Säure oder in 42°-Säure um (EISENLOHR, METZNER, *Ph. Ch.* [A] 178 [1937], 345). Schmelzen der 68°, 58° und 42°-Säure, die zur Entfernung von Krystallisationskeimen durch Glasfritten filtriert wurden, sind in zugeschmolzenen Röhrchen im unterkühlten Zustand haltbar (J. MEYER, PFAFF, *Z. anorg. Ch.* 222 [1935], 385, 386); sie erstarren beim Öffnen der Röhrchen in einem keimfreien Raum stets zur 42°-Säure (MEYER, Pf.). Die 42°-Säure bildet sich auch beim Einsaugen der unterkühlten keimfreien Schmelzen aller drei cis-Zimtsäuren in Äther oder Ligroin und Verdunsten des Lösungsmittels (EL., METZNER, *Ph. Ch.* [A] 178, 341). In Gegenwart von Keimen der 42°, 58° oder 68°-Säure (MEYER, Pf.) oder beim Einsaugen der Schmelzen in Lösungen der 42°, 58° oder 68°-Säure in Äther oder Petroläther und nachfolgenden Verdunsten (EL., METZNER) erhält man die den Keimen bzw. den gelösten Säuren entsprechende Form. Die 68°-Säure geht bei 4 1/2-stdg. keimfreiem Erhitzen der Schmelze auf 110°, Versetzen mit niedrigsiedendem Petroläther, 1—2-tägigen Aufbewahren in der Kälte bis zur Krystallisation und Verdunstenlassen des restlichen Lösungsmittels über Phosphoroxoxyzid in die 58°-Säure über (EL., HASS, *Ph. Ch.* [A] 173, 253). Zur Umwandlung der 68°-Form in die 42°-Form (H 592; E I 236) vgl. ROBINSON, JAMES, *Soc.* 1933, 1454; EL., H., *Ph. Ch.* [A] 173, 253. Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlungen der cis-Zimtsäuren in unterkühlten Schmelzen bei 22°: WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* 65 [1932], 696; in festem Zustand bei 27°: BILMANN, KLIT, *Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.* 12, Nr. 4, S. 38; C. 1933 I, 1568.

Chemisches und biochemisches Verhalten der cis-Zimtsäuren. Feste 68°-Säure gibt bei sehr langer Einw. von ultravioletttem Licht trans-Zimtsäure und wenig β -Truxinsäure (STOBBE, STEINBERGER, *B.* 55, 2229, 2240), bei langer Einw. von Sonnenlicht trans-Zimtsäure, β -Truxinsäure und geringere Mengen α -Truxillsäure (Sto., STEI., *B.* 55, 2230, 2242; vgl. DE JONG, *B.* 55, 465). Geschmolzene 68°-Säure geht beim Bestrahlen mit ultravioletttem Licht in trans-Zimtsäure über; daneben treten gelbe bis braune Zersetzungsprodukte auf (Sto., STEI., *B.* 55, 2227, 2240; Sto., LEHFELD, *B.* 58, 2415). Wäßrige oder salzsaure Suspensionen von 68°-Säure geben im Sonnenlicht unter Auftreten von Benzaldehydgeruch trans-Zimtsäure, β -Truxinsäure, sehr wenig α -Truxillsäure und harzige Produkte (Sto., STEI., *B.* 55, 2234, 2244; Sto., L., *B.* 58, 2416). Die 68°-Säure geht beim Erhitzen mit Butylalkohol im Xylolbad und beim Erhitzen mit Alkohol in Gegenwart von 2%iger Salzsäure oder Schwefelsäure in trans-Zimtsäure über; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erhitzen des Natriumsalzes der 68°-Säure mit Äthylbromid (MANTA, *Bl.* [4] 58 [1933], 1282). Die cis-Zimtsäuren werden rascher hydriert als trans-Zimtsäure; Geschwindigkeit der Hydrierung der 42°-Säure in Alkohol, des aus Phenylpropionsäure erhaltenen flüssigen cis-Zimtsäure-Gemisches in Alkohol und des Natriumsalzes der 58°-Säure in Wasser bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat: PAAL, SCHIEDEWITZ, *B.* 60, 1226, 1227, 1228. Geschwindigkeit der Addition von Brom an 42°- und 58°-Säure im Dunkeln und an 68°-Säure im Dunkeln und in weißem und farbigem Licht in Chloroform bei 25°: J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] 145, 382—389; vgl. BILMANN, KLIT, *Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.* 12, Nr. 4; C. 1933 I, 1569; an 42°, 58° und 68°-Säure bei Gegenwart von Bromwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln bei 16°: ROBINSON, JAMES, *Soc.* 1933, 1454; vgl. HANSON, WILLIAMS, *Soc.* 1930, 1062. Allozimtsäure gibt mit Natriumhypobromit-Lösung bei 0° bis 2° inaktive niedrigerschmelzende α -Brom- β -oxy-hydrozimtsäure (BERNER, RUIBER, *B.* 54, 1957).

Assimilation von Allozimtsäure durch *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum*: VERKADE, SÖHNGEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 364; *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] 50, 81; C. 1920 I, 630; III, 56.

Anilinsalz der 68°-Säure. F: 82—83° (EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] 173 [1935], 252).

¹⁾ Nach EISENLOHR, HASS (*Ph. Ch.* [A] 173, 263) ist es nicht ausgeschlossen, daß manche ältere Angaben über „58°-Säure“ auf Verwechslungen mit diesem Eutektikum beruhen.

Allozimtsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (vgl. H 594). *B.* Aus Allozimtsäure und methylalkoholischer Salzsäure (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1871, 1872). — Kp_{17} : 129—130° (korr.). Dichte zwischen 20° (1,088) und 80° (1,029); *S.*, *W.H.* Oberflächenspannung bei 20°: 40,17, bei 41°: 37,53, bei 62°: 34,93, bei 78°: 32,88 dyn/cm. Parachor: *S.*, *W.H.*

Allozimtsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 594). Kp_{12} : 125° (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 631). D_4^{14} : 1,0569. n_D^{14} : 1,5411; n_D^{14} : 1,5483; n_D^{14} : 1,5660; n_Y^{14} : 1,5824.

Allozimtsäure-chlorid $C_6H_5OCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COCl$ (vgl. H 594). *B.* Aus Allozimtsäure und Thionylchlorid in wenig Äther bei 0° (JONES, MASON, *Am. Soc.* 49, 2532). — Wandelt sich bei der Destillation in trans-Zimtsäurechlorid um (J., M.; vgl. LOHAUS, *J. pr.* [2] 119, 235). Gibt mit Natriumazid in Äther ein Azid, das schon bei Zimmertemperatur in Styrylisocyanat (nachgewiesen durch Überführung in Styrylharnstoff) und Stickstoff zerfällt (J., M.).

c) **Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der Zimtsäuren** $C_6H_5O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Bei der Nitrierung von Zimtsäure erfolgt keine Konfigurationsänderung (PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* 55, 1771; vgl. Pf., *B.* 47 [1914], 1755); die durch Nitrierung von trans-Zimtsäure erhältlichen 2- und 4-Nitro-zimtsäuren bilden sich auch bei der Kondensation von 2- und 4-Nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid + Natriumacetat oder mit Malonsäure. Mit der Konfiguration der Nitrozimtsäuren ist auch die Konfiguration der daraus durch Reduktion und Umsetzung nach SANDMEYER erhaltenen kernhalogenierten Zimtsäuren festgelegt.

trans-2-Fluor-zimtsäure, 2-Fluor-zimtsäure $C_6H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 594). Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — *F*: 175° (korr.) (KINDLER, *A.* 464, 285).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2F = C_6H_4F \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{11} : 140—141° (KINDLER, *A.* 474, 289). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K.

trans-4-Fluor-zimtsäure, 4-Fluor-zimtsäure $C_6H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — *B.* Aus 4-Amino-zimtsäure durch Diazotieren und Kochen mit Fluorwasserstoffsäure (KINDLER, *A.* 464, 285). — *F*: 208° (korr.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2F = C_6H_4F \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *F*: 30—32°; Kp_{11} : 135—140° (KINDLER, *A.* 464, 289). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 464, 289; *Ar.* 1929, 544.

α -Fluor-zimtsäure-methylester $C_{10}H_9O_2F = C_6H_5 \cdot CH : CF \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 237). D_4^{24} : 1,1726; n_D^{24} : 1,5188; n_D^{24} : 1,5476; n_Y^{24} : 1,5683 (SWARTS, *J. Chim. phys.* 20, 50).

β -[2-Chlor-phenyl]-acrylsäure vom Schmelzpunkt 211°, trans-2-Chlor-zimtsäure, 2-Chlor-zimtsäure $C_6H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 594; E I 237). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (v. AUWERS, *A.* 422, 163).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von 2-Chlor-benzaldehyd mit Essigsäureäthylester bei Gegenwart von Natrium (v. AUWERS, *A.* 422, 162). Aus 2-Chlor-zimtsäure und alkoh. Salzsäure (KINDLER, *A.* 452, 99, 115). — Öl. Kp_{16} : 160° (v. AU.); Kp_{12} : 159—160° (K.). D_4^{19} : 1,1719; D_4^{14} : 1,1683; n_D^{19} : 1,5615; n_D^{19} : 1,5686; n_D^{19} : 1,5886; n_Y^{19} : 1,6077; n_D^{14} : 1,5578; n_D^{14} : 1,5645; n_D^{14} : 1,5844; n_Y^{14} : 1,6031 (v. AU., *A.* 422, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 116.

Chlorid, 2-Chlor-cinnamoylchlorid $C_6H_5OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-zimtsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, ZETSCHE, *B.* 56, 1485). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 40°. Kp_{12} : 155—160°. Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht in heißem Petroläther. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und geschwefeltem Chinolin in Xylol bei 125° und 560 mm Druck 2-Chlor-zimt-aldehyd.

trans-3-Chlor-zimtsäure, 3-Chlor-zimtsäure $C_6H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 594). Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — *B.* Aus 3-Chlor-benzaldehyd und Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794). — *F*: 165° (R., Mitarb.; Böck, LOCK, SCHMIDT, *M.* 64 [1934], 406).

trans-4-Chlor-zimtsäure, 4-Chlor-zimtsäure $C_6H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 594). Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-benz-aldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluß (VAN DER LEE, *R.* 45, 680; SKRAUP,

BENG, *B.* 60, 946). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 249—250° (v. d. L.), 247° (Böck, Lock, SCHMIDT, *M.* 64 [1934], 407), 245° (REICH, Mitarb., *Helv.* 8, 794). Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (v. d. L.). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) ein Gemisch von 4-Chlor-2-nitro-zimtsäure und 4-Chlor-3-nitro-zimtsäure, bei der Einw. von absol. Salpetersäure ein Gemisch von 4-Chlor-2-β-dinitro-styrol und 4-Chlor-3-β-dinitro-styrol (v. d. L., *R.* 45, 690).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-zimtsäure und alkoh. Salzsäure (KINDLER, *A.* 452, 99, 115). — Kp_{16} : 166°. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 4-Chlor-hydrozimtsäure-äthylester (K., *A.* 452, 111). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 116; *Ar.* 1929, 544.

Phenylester $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-zimtsäure mit Phosphortrichlorid und Umsetzen des erhaltenen Chlorids mit Phenol, zuletzt bei 160° (SKRAUP, BENG, *B.* 60, 946). — Krystalle (aus Eisessig). F: 100°. — Gibt bei 25-stdg. Erhitzen auf 260—270° 4-Chlor-stilben.

β-Chlor-β-phenyl-acrylsäuren, β-Chlor-zimtsäuren $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$.

α) **Bei 142° schmelzende Form, trans-β-Chlor-zimtsäure, β-Chlor-zimtsäure** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$ (H 594; E I 238). Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen β-Chlor-α-β-dibrom-hydrozimtsäure (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 115; *C.* 1923 III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 595). *B.* Aus β-Chlor-zimtsäure und methylalkoholischer Salzsäure (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1296). — Krystalle. F: 29° (St., K.). $Kp_{0,5}$: 113—114°; D_4^{20} : 1,2248; n_D^{20} : 1,5712; n_D^{25} : 1,5781; n_D^{30} : 1,5979; n_Y^{25} : 1,6167 (unterkühlt) (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626, 628).

β) **Bei 132,5° schmelzende Form, cis-β-Chlor-zimtsäure, Allo-β-chlor-zimtsäure** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$ (H 595; E I 238). *B.* Neben cis- und trans-α-Brom-zimtsäure bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf höherschmelzende β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959). — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen β-Chlor-α-β-dibrom-hydrozimtsäure (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 115; *O.* 1923 III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Allo-β-chlor-zimtsäure mit Methyljodid und wenig Methanol bei Gegenwart von Silberpulver im Dunkeln (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1297). — Krystalle. F: 34°; $Kp_{0,5}$: 96—97° (korr.) (St., K.). D_4^{20} : 1,1932; n_D^{20} : 1,5488; n_D^{25} : 1,5546; n_D^{30} : 1,5709; n_Y^{25} : 1,5857 (unterkühlt) (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626).

α-Chlor-β-phenyl-acrylsäuren, α-Chlor-zimtsäuren $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$.

α) **Bei 138—139° schmelzende Form, trans-α-Chlor-zimtsäure, α-Chlor-zimtsäure** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$ (H 595; E I 239). Zur Bildung durch Einw. von Alkalien auf Zimtsäuredichlorid (H 596) vgl. PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* 55, 1785; vgl. a. DURRANS, *Soc.* 123, 1427; JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 49, 2074. — F: 139° (Pf., H.; D.), 137—138° (J., PA.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure (Pf., H.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 596). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methylalkoholische Lösungen von trans- oder cis-α-Chlor-zimtsäure-nitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 180). — F: 33—34°; Kp_{25} : 167° (korr.); $Kp_{0,5}$: 108° bis 109° (korr.) (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1293).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 596; E I 239). *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626, 628). — Kp_{25} : 188—190°. D_4^{20} : 1,1823. n_D^{20} : 1,5690; n_D^{25} : 1,5765; n_D^{30} : 1,5980.

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH_2$ (H 596; E I 239). F: 121,5—123° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 179). Kp_{13} : 216—217°; $Kp_{0,5}$: 158—160° (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1294). — Reagiert nicht mit Phosphorperoxyd in siedendem Benzol; beim Kochen mit Phosphorperoxyd in Toluol oder beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf 80° entsteht trans-α-Chlor-zimtsäure-nitril in mäßiger Ausbeute (Pf., E., A.).

Nitril $C_9H_8NCl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 33—34° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 179). Kp_{17} : 138—139°. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in siedendem Methanol trans-α-Chlor-zimtsäure-methylester.

β) Bei 112—114° schmelzende Form, cis-α-Chlor-zimtsäure, Allo-α-chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$ (H 596; E I 239). F: 112—114° (PFEIFFER, HAEFELIN, B. 55, 1785). — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform keine definierten Produkte (SUDBOROUGH, WILLIAMS, J. indian Inst. Sci. 5, 115; C. 1923 III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von cis-α-Chlor-zimtsäure mit Dimethylsulfat und Alkalilauge oder Sodalösung (STOERMER, KIRCHNER, B. 53, 1294). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{28} : 153—154°; $Kp_{0,6}$: 98—99°.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 239). B. Aus cis-α-Chlor-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, B. 54, 626, 628). — Kp_{37} : 169—170°. D_4^{25} : 1,1651. n_D^{25} : 1,5484; n_D^{20} : 1,5544; r_D^{25} : 1,5716; n_Y^{25} : 1,5877.

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH_2$ (H 596; E I 239). F: 134°; Kp_{13} : 210°; $Kp_{0,6}$: 153—154° (korr.) (STOERMER, KIRCHNER, B. 53, 1294, 1295).

Nitril $C_9H_7NCl = C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CN$. B. Durch Kochen von cis-α-Chlor-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Toluol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 179). — Erstarrt bei Eiskühlung zu Nadeln. F: 19—21°. Kp_{16} : 128°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methyalkoholische Lösung entsteht trans-α-Chlor-zimtsäure-methylester.

Bei 121° schmelzende α,β-Dichlor-β-phenyl-acrylsäure, cis-α,β-Dichlor-zimtsäure $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240). Gibt bei längerer Einw. von 1 Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Licht α,α,β,β-Tetrachlor-hydrozimtsäure (HANSON, JAMES, Soc. 1928, 2985).

cis-α,β-Dichlor-zimtsäure-methylester $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 597). B. Aus dem Silbersalz der cis-α,β-Dichlor-zimtsäure und Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, B. 53, 1298). — $Kp_{0,6}$: 113° (korr.) (St., K.). $D_4^{18,8}$: 1,3042; $n_D^{18,8}$: 1,5587; n_D^{15} : 1,5645; $n_D^{18,8}$: 1,5806 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, B. 54, 626).

trans-α,β-Dichlor-zimtsäure-methylester $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz der trans-α,β-Dichlor-zimtsäure (E I 240) und Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, B. 53, 1297). — Flüssig. $Kp_{0,6}$: 121° (St., K.). D_4^{25} : 1,3053; n_D^{25} : 1,5564; n_D^{20} : 1,5620; n_D^{25} : 1,5776 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, B. 54, 626).

trans-2-Brom-zimtsäure, 2-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240)¹⁾. Zur Bildung durch Erhitzen von (aus 2-Brom-toluol erhaltenem) 2-Brom-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REICH, CHASKELIS, Bl. [4] 19, 289; E I 240) vgl. a. MOORE, TUCKER, Am. Soc. 49, 263. — Gibt beim Kochen mit $NaHSO_3$ in Natriumdicarbonat-Lösung, Zufügen von Na_2SO_3 und Kupfersulfat, Erhitzen im Rohr auf 170° und nachfolgenden Kochen mit Barytwasser Zimtsäure-sulfonsäure-(2) (M., T.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15} : 158° (KINDLER, A. 464, 290). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K.

trans-3-Brom-zimtsäure, 3-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 597)¹⁾. B. Beim Erhitzen von 3-Brom-benzaldehyd mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin (DUTT, J. indian chem. Soc. 1, 300; C. 1925 II, 1853). — Läßt sich analog 2-Brom-zimtsäure (s. o.) in Zimtsäure-sulfonsäure-(3) überführen (MOORE, TUCKER, Am. Soc. 49, 262).

trans-4-Brom-zimtsäure, 4-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240)¹⁾. B. Durch Kochen von 4-Brom-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DER LEE, R. 45, 680). — Sintert bei ca. 260°; F: 264—265°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0° ein Gemisch von 4-Brom-2-nitro-zimtsäure und 4-Brom-3-nitro-zimtsäure; beim Behandeln mit absol. Salpetersäure bei 0° entsteht ein Gemisch von 4-Brom-2,β-dinitro-styrol und 4-Brom-3,β-dinitro-styrol (v. D. L., R. 45, 691).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{16} : 180° (KINDLER, A. 464, 290). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., A. 464, 290; vgl. a. Ar. 1929, 545.

β-Brom-β-phenyl-acrylsäuren, β-Brom-zimtsäuren $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$.

α) Bei 135° schmelzende Form, trans-β-Brom-zimtsäure, β-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240). Liefert bei der Einw. von Brom

¹⁾ Zur Konfiguration der kernsubstituierten Zimtsäuren vgl. S. 395.

in Chloroform α,β,β -Tribrom-hydrozimtsäure (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; C. 1923 III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus β -Brom-zimtsäure durch Kochen des Silberosalzes mit Methyljodid und etwas Methanol in Gegenwart von Silberpulver im Dunkeln (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1297) oder durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1871, 1872). Beim Kochen von α,β,β -Tribrom-hydrozimtsäure-methylester mit Dimethylanilin in Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 87; C. 1923 III, 1012). — Flüssig. Kp_{16} : 166,5° (korr.) (SUG., WH.); Kp_3 : 140—142° (AY., SUD.); $Kp_{0,6}$: 122° (korr.) (ST., K.). D_{20}^{20} : 1,4520 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626); Dichte zwischen 20° (1,468) und 80° (1,400): SUG., WH. Oberflächenspannung zwischen 20° (44,79 dyn/cm) und 77° (37,49 dyn/cm): SUG., WH. Parachor: SUG., WH. n_D^{20} : 1,5864; n_D^{25} : 1,5934; n_D^{30} : 1,6132; n_D^{35} : 1,6318 (v. AU., SCH.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform α,β,β -Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; C. 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 598). Kp_{12} : 167°; D_{10}^{10} : 1,4044; n_D^{10} : 1,5775; n_D^{15} : 1,5841; n_D^{20} : 1,6028; n_D^{25} : 1,6199 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626, 628).

β) **Bei 159—160° schmelzende Form, cis- β -Brom-zimtsäure, Allo- β -brom-zimtsäure** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 598; E I 241). Zur Addition von Brom vgl. noch SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; C. 1923 III, 753.

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 598). B. Analog trans- β -Brom-zimtsäure-methylester (s. o.) (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1297; SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1872). — F: 59° (korr.) (SUG., WH.), 56° (ST., K.). $Kp_{0,6}$: 110—111° (korr.) (ST., K.). D_{10}^{10} : 1,3836 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626); Dichte zwischen 62° und 95°: SUG., WH. Oberflächenspannung zwischen 66° (36,04 dyn/cm) und 94° (32,70 dyn/cm): SUG., WH., *Soc.* 127, 1873. Parachor: SUG., WH. n_D^{20} : 1,5556; n_D^{25} : 1,5612; n_D^{30} : 1,5789 (v. AU., SCH.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform α,β,β -Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; C. 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 599). B. Aus cis- β -Brom-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626). — Kp_{12} : 146°. D_{10}^{10} : 1,3818. n_D^{10} : 1,5619; n_D^{15} : 1,5676; n_D^{20} : 1,5839; n_D^{25} : 1,5989.

α -Brom- β -phenyl-acrylsäuren, α -Brom-zimtsäuren $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH \cdot CBr \cdot CO_2H$.

α) **Bei 130—131° schmelzende Form, trans- α -Brom-zimtsäure, α -Brom-zimtsäure** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH \cdot CBr \cdot CO_2H$ (H 599; E I 241). B. Entsteht durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge aus Allo- β -chlor- α -brom-hydrozimtsäure als einziges Reaktionsprodukt, aus höherschmelzender β -Chlor- α -brom-hydrozimtsäure neben anderen Verbindungen (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959). Bei der Oxydation von Benzyliden-brombrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in neutraler wäßriger Lösung (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2457). Bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge auf N-[β -Brom- α -phenyl- β -carbomethoxy (oder carbäthoxy)-äthyl]-pyridiniumbromid (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Zersetzt sich beim Bestrahlen in Substanz mit Sonnenlicht teilweise unter Bildung von Benzoesäure und Abgabe von Brom (STOBBE, *B.* 58, 2863). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* 4, 248. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid (S. 399) (R., COUCHET, *Helv.* 3, 243).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 600; E I 241). B. Beim Kochen von α,α,β -Tribrom-hydrozimtsäure-methylester mit Dimethylanilin in Alkohol oder Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 86; C. 1923 III, 1012). Beim Erwärmen von N-[β -Brom- α -phenyl- β -carbomethoxy-äthyl]-pyridiniumbromid mit verd. Ammoniak (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Erstarrt bei längerem Aufbewahren krystallinisch. F: 23° (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1294), 22,5—23° (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 111; C. 1923 III, 753). Kp_{23} : 177—178° (korr.); $Kp_{0,6}$: 120—121° (korr.) (ST., K.); Kp_{16} : 165° (korr.) (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1872). Dichte zwischen 20° (1,475) und 135° (1,333) und Oberflächenspannung zwischen 20° (45,59 dyn/cm; unterkühlt) und 131° (31,57 dyn/cm): SUG., WH. Parachor: SUG., WH.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2115. — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen α,α,β -Tribrom-hydrozimtsäuremethylester (SUD., WI., *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; C. 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 600; E I 242). B. Aus α -Brom-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626, 628). Beim Erwärmen von N-[β -Brom- α -phenyl- β -carbäthoxy-äthyl]-pyridiniumbromid mit verd. Ammoniak (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Kp_{23} : 182—183,5°; D_4^{14} : 1,4008; n_D^{14} : 1,5836; n_D^{15} : 1,5911; n_D^{20} : 1,6128; n_D^{25} : 1,6343 (v. AU., SCH.).

Anhydrid $C_{16}H_{11}O_3Br_2 = (C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von α -Brom-zimtsäure mit Acetanhydrid (REICH, COUCHET, *Helv.* 3, 243) und von Allo- α -brom-zimtsäure mit nicht besonders gereinigtem Acetanhydrid des Handels (R., C.). Aus dem Anhydrid der Allo- α -brom-zimtsäure bei längerer Belichtung in Benzol-Lösung (R., C.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 100°.

Amid $C_6H_5ONBr = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot NH_2$ (H 600; E I 242). F: 117—118°; Kp₁₃: 212—213° (unter teilweiser Zersetzung) (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1295).

N-[α -Brom-cinnamoyl]-diacetonitril $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_3 \cdot CN$ bzw. desmoptrope Form. *B.* Aus N-Cinnamoyl-diacetonitril (S. 391) und Brom in Chloroform (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3425). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 144—145°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, ziemlich schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

α -Brom-zimtsäure-nitril $C_6H_5NBr = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α -Brom-zimtaldoxim mit Acetanhydrid (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 58, 2071). — Gelbes Öl. Kp₃₀: 155°; Kp₁₅: 144—145°. D_{15}^{19} : 1,4640. n_D^{19} : 1,6210; $n_{589,56}^{19}$: 1,6313; n_D^{19} : 1,6585.

β) Bei 120—121° schmelzende Form, cis- α -Brom-zimtsäure, Allo- α -brom-zimtsäure $C_6H_5O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$ (H 600; E I 242). *B.* Neben α -Brom-zimtsäure und cis- β -Chlor-zimtsäure bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf höherschmelzende β -Chlor- α -brom-hydrozimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959). — Zur Addition von Brom vgl. noch SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753. Liefert beim Kochen mit frisch destilliertem Acetanhydrid das Anhydrid der cis- α -Brom-zimtsäure (s. u.), mit nicht besonders gereinigtem Acetanhydrid das Anhydrid der trans- α -Brom-zimtsäure (s. o.) (REICH, COUCHET, *Helv.* 3, 242). Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 in Äther und Behandeln des entstandenen Chlorids mit 2.4.6-Tribrom-anilin in siedendem Benzol cis- α -Brom-zimtsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] und geringe Mengen eines N.N-Bis-[α -brom-cinnamoyl]-2.4.6-tribrom-anilins (Syst. Nr. 1670) (R., C., *Helv.* 3, 241).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 601). *B.* Aus cis- α -Brom-zimtsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1294). — Kp₂₆: 167,5° bis 168,5° (korr.); Kp_{0,6}: 111° (korr.) (St., K.); Kp₁₄: 153,5—154° (korr.) (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1872). Dichte zwischen 20° (1,450) und 81° (1,378) und Oberflächenspannung zwischen 20° (43,41 dyn/cm) und 81° (36,10 dyn/cm): SUG., WH. — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen $\alpha\alpha\beta$ -Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 601; E I 242). *B.* Aus cis- α -Brom-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626). — Kp₃₀: 175°. D_{17}^{17} : 1,3675. n_D^{17} : 1,5666; n_D^{17} : 1,5731; n_D^{17} : 1,5916.

Anhydrid $C_{16}H_{11}O_3Br_2 = (C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von cis- α -Brom-zimtsäure mit frisch destilliertem Acetanhydrid (REICH, COUCHET, *Helv.* 3, 242). Beim Erhitzen von cis- α -Brom-zimtsäure enthaltender Phenylpropionsäure mit Acetanhydrid im Rohr auf 100° (MICHAEL, BUCHER, *Am.* 20 [1898], 91). — Würfel (aus Tetrachlorkohlenstoff + Benzol). Blättchen (aus Benzol). F: 72—74° (M., B.), 72° (R., C.). — Geht bei längerer Belichtung in Benzol-Lösung in [trans- α -Brom-zimtsäure]-anhydrid (s. o.) über (R., C.).

Amid $C_6H_5ONBr = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 242). Kp₁₃: 215—216° (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1295).

α -Brom- β -[2-chlor-phenyl]-acrylsäuren, 2-Chlor- α -brom-zimtsäuren $C_6H_5O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$.

α) Bei 161° schmelzende Form, trans-2-Chlor- α -brom-zimtsäure, 2-Chlor- α -brom-zimtsäure $C_6H_4O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. *B.* Neben cis-2-Chlor- α -brom-zimtsäure beim Erwärmen von 2-Chlor- $\alpha\beta$ -dibrom-hydrozimtsäure mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 795). Aus cis-2-Chlor- α -brom-zimtsäure bei längerer Belichtung in Benzol oder durch Einw. von etwas Brom in Ligroin (R., Mitarb., *Helv.* 3, 796). — Nadeln (aus Wasser). F: 161°. 100 g der gesättigten Lösung in kaltem Benzol enthalten 0,73 g; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* 3, 799. — Kaliumsalz. Fast unlöslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_6H_4O_2ClBr$. F: 134°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 51° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 795).

β) Bei 128° schmelzende Form, cis-2-Chlor- α -brom-zimtsäure, Allo-2-chlor- α -brom-zimtsäure $C_6H_4O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der trans-Form. — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 128° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 795). 100 g der gesättigten Lösung in Benzol enthalten 1,74 g; unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in

Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig; in Wasser leichter löslich als die trans-Form. — Geht bei längerer Belichtung in Benzol-Lösung oder beim Aufbewahren in Gegenwart von etwas Brom in Ligroin in die trans-Form über. Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* 3, 799. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2ClBr$. F: 123°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 61° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 796).

α -Brom- β -[3-chlor-phenyl]-acrylsäuren, 3-Chlor- α -brom-zimtsäuren $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$.

α) **Bei 140° schmelzende Form, trans-3-Chlor- α -brom-zimtsäure, 3-Chlor- α -brom-zimtsäure** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. B. Neben der cis-Form beim Erwärmen von 3-Chlor- α , β -dibrom-hydrozimtsäure mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794, 796). Aus der cis-Form beim Belichten in Benzol-Lösung, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 220° oder bei 18-stdg. Aufbewahren in Gegenwart von etwas Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig (R., Mitarb., *Helv.* 3, 797). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 140°. 100 g der gesättigten Lösung in kaltem Benzol enthalten 1,81 g; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig. — Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf bei Zimmertemperatur im Dunkeln: R., Mitarb., *Helv.* 3, 799. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2ClBr$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 116°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 796).

β) **Bei 100° schmelzende Form, cis-3-Chlor- α -brom-zimtsäure, Allo-3-chlor- α -brom-zimtsäure** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. B. s. bei der trans-Form. — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Essigsäure). F: 100° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 797). 100 g der gesättigten Lösung in kaltem Benzol enthalten 13,65 g; fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Eisessig; in Wasser leichter löslicher als die trans-Form. — Geht beim Belichten in Benzol-Lösung, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 220° oder beim Aufbewahren in Gegenwart von etwas Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig in die trans-Form über. Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* 3, 799. — Anilinsalz. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 77°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 53° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 797).

α -Brom- β -[4-chlor-phenyl]-acrylsäuren, 4-Chlor- α -brom-zimtsäuren $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$.

α) **Bei 256° schmelzende Form, trans-4-Chlor- α -brom-zimtsäure, 4-Chlor- α -brom-zimtsäure** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. B. Neben der cis-Form beim Erwärmen von 4-Chlor- α , β -dibrom-hydrozimtsäure mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794, 798). Beim Erwärmen der cis-Form mit etwas Brom in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (R., Mitarb.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 256°. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. — Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* 3, 799. — Bildet mit 1 Mol Anilin in Benzol + Ligroin kein Salz.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 82° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 798).

β) **Bei 129° schmelzende Form, cis-4-Chlor- α -brom-zimtsäure, Allo-4-chlor- α -brom-zimtsäure** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. B. s. o. bei der trans-Form. — Krystalle (aus Ligroin). F: 129° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 798). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. — Geht beim Erwärmen mit etwas Brom in Schwefelkohlenstoff in die trans-Form über. Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf bei Zimmertemperatur im Dunkeln: R., Mitarb. — Anilinsalz. F: 192°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 50° (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 798).

β -Chlor- α -brom- β -phenyl-acrylsäure vom Schmelzpunkt 129°, trans- β -Chlor- α -brom-zimtsäure, β -Chlor- α -brom-zimtsäure $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CCl : CBr \cdot CO_2H$. B. Neben geringeren Mengen cis- β -Chlor- α -brom-zimtsäure bei der Einw. von Bromchlorid auf Phenylpropionsäure

in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° im Dunkeln (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 2983). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 129°. — Geht beim Belichten in Gegenwart von etwas Brom in Chloroform in die cis-Säure über.

β -Chlor- α -brom- β -phenyl-acrylsäure vom Schmelzpunkt 112°, cis- β -Chlor- α -brom-zimtsäure, Allo- β -chlor- α -brom-zimtsäure $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CCl : CBr \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Strohgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 112° (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 2983). In warmem Petroläther leichter löslich als die trans-Säure. — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 1-Chlor-2-brom-inden-(1)-on-(3). Liefert bei der Einw. von Chlor α,β,β -Trichlor- α -brom-hydrozimtsäure und wenig $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlor-hydrozimtsäure.

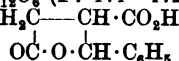
α,β -Dibrom- β -phenyl-acrylsäuren, α,β -Dibrom-zimtsäuren $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$.

α) Bei 135—136° schmelzende Form, trans- α,β -Dibrom-zimtsäure, α,β -Dibrom-zimtsäure $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$ (H 601; E I 242). *B.* Neben cis- α,β -Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf α,α,β -Tribrom-hydrozimtsäure oder auf α,β,β -Tribrom-hydrozimtsäure oder auf die Methylester dieser Säuren (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 76, 78, 81; C. 1923 III, 1011). — Schmelzpunkte von Gemischen mit cis- α,β -Dibrom-zimtsäure (Eutektikum bei ca. 79°): AY., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 74; C. 1923 III, 1011.

Methylester $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der trans- α,β -Dibrom-zimtsäure mit Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1298). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 64—65°; $Kp_{0,5}$: 138° (korr.) (ST., K.). Läßt sich leicht unterkühlen (ST., K.). D_4^{20} : 1,6607; n_D^{20} : 1,5672; n_D^{25} : 1,5730; n_D^{30} : 1,5891 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. H 602). Gibt mit 1 Mol Malonester in Gegenwart von 1 Atom feinverteiltem Natrium in Äther 3-Brom-2-phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester und geringere Mengen Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester, in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{20}H_{26}O_7$ (s. u.), in Gegenwart von 2 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol hauptsächlich Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1247).

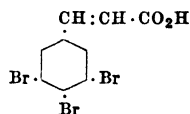
Verbindung $C_{20}H_{26}O_7$. *B.* s. o. — Kp_{18} : 217—219° (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1247). — Reduziert Permanganat-Lösung, reagiert aber nicht mit Brom in Chloroform. Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge eine Säure $C_{14}H_{14}O_6$ (F: 171—172°; $Ag_2C_{14}H_{10}O_6$), die beim Kochen mit Salzsäure in γ -Phenyl-paraconsäure übergeht.



β) Bei 100° schmelzende Form, cis- α,β -Dibrom-zimtsäure, Allo- α,β -dibrom-zimtsäure $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$ (H 602; E I 243). *B.* s. o. bei trans- α,β -Dibrom-zimtsäure. — Schmelzpunkte von Gemischen mit trans- α,β -Dibrom-zimtsäure (Eutektikum bei ca. 79°): AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 74; C. 1923 III, 1011.

Methylester $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der cis- α,β -Dibrom-zimtsäure und Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1298). — Gelbliches Öl. $Kp_{0,5}$: 124° (korr.) (ST., K.). D_4^{20} : 1,7199; n_D^{20} : 1,5933; n_D^{25} : 1,6000; n_D^{30} : 1,6176 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626).

β -[3.4.5-Tribrom-phenyl]-acrylsäure, 3.4.5-Tribrom-zimtsäure $C_9H_5O_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DE BUNT, *R.* 48, 124). — Krystalle (aus Benzol). F: 215—216°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 3.4.5-Tribrom-2, β -dinitro-styrol.



β -[2-Jod-phenyl]-acrylsäure-äthylester, 2-Jod-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_2I = C_6H_4I \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Jod-zimtsäure (E I 243) und alkoh. Salzsäure (KINDLER, *A.* 464, 285, 291). — Kp_{22} : 192°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K.

β -[4-Jod-phenyl]-acrylsäure, 4-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I = C_6H_4I \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 602; vgl. E I 243). *B.* Durch Kondensation von 4-Jod-benzaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin in Pyridin (SHOPPEE, *Soc.* 1930, 979). — Nadeln (aus Alkohol). F: 264° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung bei 45° Hydrozimtsäure.

Äthylester $C_{11}H_{19}O_2I = C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 37° (KINDLER, A. 464, 291). Kp_{20} : 210°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., A. 464, 291; vgl. a. Ar. 1929, 544.

Bei 240° schmelzende β -[2-Nitro-phenyl]-acrylsäure, trans-2-Nitro-zimtsäure, 2-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 604; E I 245)¹⁾. B. Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, J. indian chem. Soc. 1, 300; C. 1925 II, 1852). Beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd, Malonsäure und Anilin auf dem Wasserbad und weiteren 1—2-stdg. Erwärmen (BOEHM, Ar. 1929, 709). Beim Erwärmen von α -Brom-2-nitro-hydrozimtsäure mit Barytwasser, Natronlauge oder Ammoniak (JAENISCH, B. 56, 2450). — Zur Darstellung durch Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H 604; E I 245) vgl. noch TANASESCU, Bl. [4] 41, 1074. — F: 240—241° (B.).

Bei längerem Belichten von fester 2-Nitro-zimtsäure, von Lösungen der freien Säure in organischen Lösungsmitteln und von wäßr. Lösungen des Natriumsalzes bildet sich eine glasartige rote, bei 120° schmelzende Verbindung $C_9H_7O_4N$ [vielleicht 3-Oxy-indolenin-carbonsäure-(2)-N-oxyd $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(OH) \\ N(O) \end{smallmatrix} \rightarrow C \cdot CO_2H$] (TANASESCU, Bl. [4] 41, 1075, 1076).

Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, ZK. 61, 659; C. 1931 II, 428. 2-Nitro-zimtsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol + Eisessig bei 60—70° und 2—3 Atm. Druck 2-Oxo-tetrahydrochinolin und geringere Mengen anderer Produkte (HÜCKEL, STEFF, A. 453, 171). Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 2, β -Dinitro-styrol (VAN DER LEE, R. 45, 689). — 2-Nitro-zimtsäure bewirkt nach intravenöser Injektion bei Hunden eine vorübergehende Blutdrucksenkung (CHRISTOMANOS, H. 176, 75). Wird im Organismus des Hundes nach oraler Verabreichung größtenteils zersetzt; im Harn findet sich neben wenig unveränderter 2-Nitro-zimtsäure etwas 2-Nitro-hippursäure (CHR.). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, B. 55, 1388.

Natriumsalz. Schwer löslich in starken Alkalilaugen (HELLER, J. pr. [2] 106, 13).

Methylester, Methyl-[2-nitro-cinnamat] $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 605; E I 246). B. Neben 4-Nitro-zimtsäure-methylester durch Nitrierung von Zimtsäure mit Salpetersäure (D: 1,48) und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Schwefelsäure (VAN DER LEE, R. 48, 1139). — Gibt bei der katalytischen Hydrierung 2-Oxo-tetrahydrochinolin; bei einem Versuch wurde nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff eine bei 142° schmelzende Verbindung isoliert (HÜCKEL, STEFF, A. 453, 172).

Äthylester, Äthyl-[2-nitro-cinnamat] $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 605; E I 246). B. Neben 4-Nitro-zimtsäure-äthylester bei langsamem Eintragen von Zimtsäure-äthylester in Salpetersäure (D: 1,52) bei 25—30° (GUASTALLA, Atti Accad. Torino 68, 129; C. 1928 II, 984). — Beim Behandeln mit absol. Salpetersäure bei 0° entstehen ölige Produkte (VAN DER LEE, R. 45, 701). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, A. 452, 116.

Cyclohexylester $C_{16}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. F: 55—56° (HÜCKEL, STEFF, A. 453, 172). — Liefert bei der katalytischen Hydrierung auch in neutraler Lösung 2-Oxo-tetrahydrochinolin und Cyclohexanol.

l-Menthylester $C_{19}H_{35}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Durch Kochen von 2-Nitro-zimtsäure mit überschüssigem Thionylchlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids (vgl. H 605) mit l-Menthol auf 130° (McCLUSKEY, SHER, Am. Soc. 49, 452, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 49,5°. $[M]_D^{20}$: —209,8° (Benzol; c = 5).

Amid $C_9H_7O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 605; E I 246). B. Aus dem Äthylester und alkoh. Ammoniak (HELLER, J. pr. [2] 106, 13).

Nitril $C_9H_5O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$ (H 605). B. Durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf 2-Nitro- β -zimtaldoxim-O-acetat (E II 7, 282) (BRADY, GRAYSON, Soc. 125, 1421).

Bei ca. 200° schmelzende β -[3-Nitro-phenyl]-acrylsäure, 3-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 605; E I 246). B. Entsteht aus 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure (H 605; E I 246) beim Erhitzen mit etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, J. indian chem. Soc. 1, 300; C. 1925 II, 1852; DE, J. indian chem. Soc. 5, 30; C. 1928 I, 2393), beim Eindampfen einer mit Anilin versetzten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad und weiteren 1—2-stdg. Erwärmen (BOEHM, Ar. 1929, 711) oder, neben überwiegenden Mengen

¹⁾ Zur Konfiguration s. die Vorbemerkung, S. 395.

3-Nitro- β -amino-hydrozimtsäure, beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (RODIONOW, D.R.P. 479228; *Frdl.* 16, 257). — F: 204,5—205,5° (BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 45), 203—204° (VAN DER LEE, *R.* 45, 678). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $8,3 \times 10^{-5}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BOD.). EMK der Kette Silber / Silber-3-nitro-cinnamat / 3-Nitro-zimtsäure / Chinhydron / Platin: BOD., *Ph. Ch.* 102, 51. — Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, *Ж.* 61, 659; *C.* 1931 II, 428. Liefert beim Nitrieren mit absol. Salpetersäure 3- β -Dinitro-styrol (VAN DER LEE, *R.* 45, 689). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 55, 1388.

Methylester, Methyl-[3-nitro-cinnamat] $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 606). Beim Eintragen in absol. Salpetersäure unterhalb 0° entsteht das Nitrat des 3- α -Dinitro- β -oxy-hydrozimtsäure-methylesters (Syst. Nr. 1073) (VAN DER LEE, *R.* 48, 1138).

Äthylester, Äthyl-[3-nitro-cinnamat] $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 606; E I 246). Nimmt in Gegenwart von wenig Platinschwarz (aus dem Oxyd) in Alkohol bei 25° bis 30° und 2,5—3 Atm. Druck 3 Mol Wasserstoff auf unter Bildung von 3-Amino-zimtsäure-äthylester; in Gegenwart von Platinschwarz und 0,15 Mol Essigsäure erfolgt auch Hydrierung der Doppelbindung (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* 49, 1097). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 20° 3- α -Dinitro-zimtsäure-äthylester (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 235; H 606); beim Eintragen in absol. Salpetersäure oder in Salpeterschwefelsäure unterhalb 0° erhält man das Nitrat des 3- α -Dinitro- β -oxy-hydrozimtsäure-äthylesters (Syst. Nr. 1073) (VAN DER LEE, *R.* 45, 699, 701). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 452, 117; vgl. *a. Ar.* 1929, 545.

1-Menthylester $C_{15}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Analog 2-Nitro-zimtsäure-1-menthylester (S. 402) (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 452, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. $[M]_D^{25}$: —233,6° (Benzol; $c = 5$).

Nitril $C_8H_7O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro- α -zimtaldoxim-O-acetat (E II 7, 282) mit Acetanhydrid (BRADY, THOMAS, *Soc.* 121, 2107). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf 3-Nitro- β -zimtaldoxim-O-acetat (*B.*, GRAYSON, *Soc.* 125, 1420). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (*B.*, TH.).

3-Nitro-zimtsäure-hydrazid $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$.

a) Bei 139° schmelzende Form ¹⁾. *B.* Neben geringen Mengen der bei 198° schmelzenden Form beim Kochen von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 90) oder besser beim Schütteln von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester mit wasserfreiem Hydrazin bei Zimmertemperatur (*C.*, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 100). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 139° (*C.*, *B.*). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (*C.*, *B.*). — Gibt mit Jod bei Gegenwart von Natriumdicarbonat in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad, N,N'-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-hydrazin (*C.*, *B.*). Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Wasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 1-Nitroso-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazolidon-(3) (*C.*, *B.*). Gibt ein Benzylidenderivat vom Schmelzpunkt 206,5° (*s. u.*) (*C.*, *B.*). — Hydrochlorid $C_9H_9O_3N_3 + HCl$. Tafeln. F: 212° (Zers.) (*C.*, *B.*, *J. pr.* [2] 107, 92). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther. Ist längere Zeit haltbar.

b) Bei 198° schmelzende Form ¹⁾. *B.* *s.* im vorangehenden Abschnitt. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 91). Unlöslich in warmem Wasser (*C.*, *B.*). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure in mit Äther überschichteter wäßriger Lösung 3-Nitro-zimtsäure-azid (*C.*, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 100). Liefert ein Benzylidenderivat vom Schmelzpunkt 184° (*s. u.*) (*C.*, *B.*). — Hydrochlorid $C_9H_9O_3N_3 + HCl$. Krystallfäden. F: 256° (Zers.) (*C.*, *B.*, *J. pr.* [2] 107, 98).

3-Nitro-zimtsäure-benzylidenhydrazid $C_{16}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$.

a) Bei 206,5° schmelzende Form. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 139°) und Benzaldehyd in wäßr. Salzsäure (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 92). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 206,5°.

b) Bei 184° schmelzende Form. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 198°) und Benzaldehyd in wäßr. Salzsäure (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 98). — Prismen. F: 184°.

3-Nitro-zimtsäure-benzoylhydrazid, N-Benzoyl-N'-[3-nitro-cinnamoyl]-hydrazin $C_{16}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Nitro-zimtsäure-hydrazids (F: 139°) und Benzoylchlorid in Wasser (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 93). — Prismen (aus Alkohol). F: 185,5°.

¹⁾ Es ist nicht bekannt, worauf der Unterschied zwischen den beiden Formen zurückzuführen ist. Versuche zur gegenseitigen Umwandlung der beiden Formen waren erfolglos (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 102).

N.N'-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-hydrazin $C_{18}H_{14}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH-]_2$. B. Durch Einw. von Jod auf 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 139°) in Gegenwart von Natriumdicarbonat in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 91). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 279° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Acetessigsäureäthylester-[3-nitro-cinnamoylhydrazon] $C_{15}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 139°) mit Acetessigester auf dem Wasserbad (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 93). — Nadeln. F: 67,5°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-zimtsäure-azid $C_9H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N_3$. B. Durch Behandeln von 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 198°) mit Natriumnitrit und Salzsäure in mit Äther überschichteter wäßriger Lösung (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 100). — Krystalle (aus Äther). F: 117—118° (Zers.); verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Äther. — Geht bei längerem Kochen mit Wasser in eine bei 186° schmelzende Verbindung über. Gibt beim Erwärmen mit Alkalien 3-Nitro-zimtsäure. Liefert beim Kochen mit Methanol [3-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester (E II 7, 229). Gibt mit p-Toluidin in siedendem Alkohol N-p-Tolyl-N'-[3-nitro-styryl]-harnstoff (Syst. Nr. 1688).

Bei 286° schmelzende β -[4-Nitro-phenyl]-acrylsäure, trans-4-Nitro-zimtsäure, 4-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 606; E I 247)¹⁾. B. Entsteht aus 4-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure (H 606; E I 247) beim Erhitzen mit etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 300; C. 1925 II, 1852) und beim Eindampfen einer mit Anilin versetzten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad und weiteren 1—2-stdg. Erwärmen (BOEHM, *Ar.* 1929, 710). — Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16° bis 18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 659; C. 1931 II, 428. Liefert beim Nitrieren mit absol. Salpetersäure 4, β -Dinitro-styrol (VAN DER LEE, *R.* 45, 689). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 55, 1388.

Methylester, Methyl-[4-nitro-cinnamat] $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 607). Zur Bildung durch Nitrierung von Zimtsäuremethylester oder durch Veresterung von 4-Nitro-zimtsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (H 607) vgl. VAN DER LEE, *R.* 48, 1139. — F: 162° (v. d. L.). — Beim Eintragen in absol. Salpetersäure unterhalb 0° entsteht das Nitrat des 4, α -Dinitro- β -oxy-hydrozimtsäure-methylesters (Syst. Nr. 1073) (v. d. L.). Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu p,p'-Azoxyzimtsäuremethylester reduziert (NISBET, *Soc.* 1927, 2084).

Äthylester, Äthyl-[4-nitro-cinnamat] $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 607; E I 247). B. Neben 2-Nitro-zimtsäure-äthylester bei langsamem Eintragen von Zimtsäure-äthylester in Salpetersäure (D: 1,52) bei 25—30° (GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* 63, 129; C. 1928 II, 984). — Thermische Analyse des Systems mit Zimtsäure (Eutektikum bei 103° und 47 Gew.-% 4-Nitro-zimtsäureäthylester): G., *Atti Accad. Torino* 63, 132. — Gibt bei 1-stdg. Einw. von absol. Salpetersäure oder bei 1/2-stdg. Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 0° das Nitrat des 4, α -Dinitro- β -oxy-hydrozimtsäure-äthylesters (Syst. Nr. 1073); bei 1-tägiger Einw. von absol. Salpetersäure erhält man höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden 4, α -Dinitro-zimtsäure-äthylester; diese beiden Ester können auch im Lauf der Aufarbeitung aus der erstgenannten Verbindung entstehen (VAN DER LEE, *R.* 45, 695, 698; vgl. FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229 [1885], 210). GUASTALLA (*Atti Accad. Torino* 63, 130) erhielt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 25° 4-Nitro-benzaldehyd (vgl. dazu v. d. L., *R.* 48, 1137 Anm.). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 452, 117; vgl. a. *Ar.* 1929, 544. Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu p,p'-Azoxyzimtsäureäthylester reduziert (NISBET, *Soc.* 1927, 2084).

l-Menthylester $C_{11}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Analog 2-Nitro-zimtsäure-l-menthylester (S. 402) (McCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 452, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92,5°. $[M]_D^{25} = -224,0^\circ$ (Benzol; c = 5).

Phenylester $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Nitro-cinnamoylchlorid und Phenol (ANSCHÜTZ, *B.* 60, 1322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

Chlorid, 4-Nitro-cinnamoylchlorid $C_9H_7O_2NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COCl$. B. Aus 4-Nitro-zimtsäure und 2 Tln. PCl_5 auf dem Wasserbad (BÖRINGER, Dissert. [Bonn 1919], S. 22; vgl. ANSCHÜTZ, *B.* 60, 1322). — Krystalle (aus Chloroform). F: 124—125°. Kp_{20} : 205—210°.

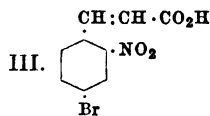
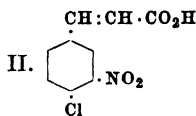
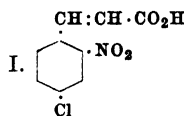
Nitril $C_9H_7O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. B. Beim Kochen von 4-Nitro- α -zimtaldoximacetat (E II 7, 283) mit Acetanhydrid (BRADY, THOMAS, *Soc.* 121, 2109). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

¹⁾ Zur Konfiguration s. die Vorbemerkung, S. 395.

β -[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Chlor-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl$, Formel I. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DER LEE, *R.* 45, 684). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 214—216° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Chlor-2,β-dinitro-styrol (v. d. L., *R.* 45, 692).

β -[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Chlor-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl$, Formel II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER LEE, *R.* 45, 686). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — Gibt beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Chlor-3,β-dinitro-styrol (v. d. L., *R.* 45, 693).

β -[4-Brom-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Brom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr$, Formel III. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER LEE, *R.* 45, 685). — Nadeln (aus Benzol). F: 224—225° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Brom-2,β-dinitro-styrol (v. d. L., *R.* 45, 692).

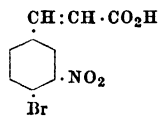


Bei 212° schmelzende α -Brom- β -[2-nitro-phenyl]-acrylsäure, trans- α -Brom-2-nitro-zimtsäure, α -Brom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CO_2H$ (H 608). *B.* Beim Erwärmen von Allo- α -brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester mit Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238).

Bei 61—62° schmelzender α -Brom- β -[2-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, trans- α -Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester, α -Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α -Brom-2-nitro-zimtsäure mit alkoh. Schwefelsäure (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238). Beim Aufbewahren von α,β -Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Pyridin (RUGGLI, BOLLIGER, *Helv.* 4, 633). — Nadeln (aus Ligroin), Krystalle (aus Alkohol). F: 61—62° (REICH, CH.), 59° (RU., B.).

Flüssiger α -Brom- β -[2-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, cis- α -Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester, Allo- α -brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α,β -Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriumacetat in absol. Alkohol (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238). — Gelbes Öl. Erstarrt nicht bei längerem Aufbewahren. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure trans- α -Brom-2-nitro-zimtsäure.

β -[4-Brom-3-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Brom-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DER LEE, *R.* 45, 687). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 198—199°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Brom-3,β-dinitro-styrol (v. d. L., *R.* 45, 693).



α -Brom- β -[4-nitro-phenyl]-acrylsäuren, α -Brom-4-nitro-zimtsäuren $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CO_2H$.

α Bei 205—206° schmelzende Form, trans- α -Brom-4-nitro-zimtsäure, α -Brom-4-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CO_2H$ (H 608; E I 250). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Eisessig-Schwefelsäure (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 237). Beim Erwärmen von Allo- α -brom-4-nitro-zimtsäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (R., CH.).

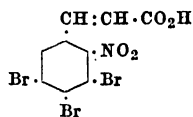
Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 608; E I 250). *B.* Neben Allo- α -brom-4-nitro-zimtsäure-äthylester beim Kochen von α,β -Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriumacetat in absol. Alkohol (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 236).

β Bei 146—148° schmelzende Form, cis- α -Brom-4-nitro-zimtsäure, Allo- α -brom-4-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CO_2H$ (H 608; E I

250). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 237). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad in trans- α -Brom-4-nitro-zimtsäure über.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 608). *B.* Neben trans- α -Brom-4-nitro-zimtsäure-äthylester beim Kochen von α,β -Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriumacetat in absol. Alkohol (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 237).

β -[3.4.5-Tribrom-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 3.4.5-Tribrom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_4O_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DE BUNT, *R.* 48, 124). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 264—265°. Löslich in Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 3.4.5-Tribrom-2- β -dinitro-styrol.



Niedrigerschmelzender α -Nitro- β -[3-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, niedrigerschmelzender 3- α -Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. H 609). Diese Form hat wahrscheinlich in dem H 609 beschriebenen Präparat von FRIEDLÄNDER, LAZARUS (*A.* 229, 235) vorgelegen (VAN DER LEE, *R.* 45, 701). — *B.* Neben dem höherschmelzenden Isomeren beim Schütteln von 3- α -Dinitro- β -nitryloxy-hydrozimtsäure-äthylester (Syst. Nr. 1073) mit Äther und Eiswasser; Trennung der Isomeren erfolgt durch Auslesen der Krystalle (VAN DER LEE, *R.* 45, 700). Die Bildung bei der Nitrierung von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester (FRIEDLÄNDER, LAZARUS) ist auf Zersetzung von intermediär entstandenem 3- α -Dinitro- β -nitryloxy-hydrozimtsäureäthylester zurückzuführen (v. d. L., *R.* 45, 701). — Gelbe Tafeln (aus Äther) oder Nadeln (aus Benzol). F: 74—74,5° (v. d. L.). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das höherschmelzende Isomere (v. d. L.). — Wandelt sich bei 6-stündiger intensiver Sonnenbestrahlung der Lösung in Benzol in das höherschmelzende Isomere um (v. d. L., *R.* 48, 1143). Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 3-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan, Alkohol und Kohlendioxyd (v. d. L., *R.* 45, 701). Wird durch absol. Salpetersäure nicht verändert (v. d. L., *R.* 45, 701).

Höherschmelzender α -Nitro- β -[3-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, höherschmelzender 3- α -Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren s. im vorangehenden Artikel. Entsteht auch bei 6-stündiger intensiver Sonnenbestrahlung des niedrigerschmelzenden Isomeren in Benzol (VAN DER LEE, *R.* 48, 1143). — Nadeln (aus Benzol). F: 105,5—106° (v. d. L., *R.* 45, 700). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther; die Löslichkeit ist geringer als die des niedrigerschmelzenden Isomeren. — Verhält sich gegen Wasser wie das niedrigerschmelzende Isomere. Wird durch absol. Salpetersäure bei 0° nicht verändert.

Höherschmelzender α -Nitro- β -[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, höherschmelzender 4- α -Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 609). *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren bei 1-tägigem Aufbewahren von 4-Nitro-zimtsäure-äthylester mit absol. Salpetersäure bei 0° (VAN DER LEE, *R.* 45, 695; vgl. FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229 [1885], 210) und beim Schütteln von 4- α -Dinitro- β -nitryloxy-hydrozimtsäureäthylester mit Äther und Wasser (v. d. L., *R.* 45, 695, 696); Trennung der Isomeren erfolgt durch Auslesen der Krystalle (v. d. L.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 110—111°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan, Alkohol und Kohlendioxyd (v. d. L., *R.* 45, 696). Wird durch absol. Salpetersäure bei 0° nicht verändert (v. d. L., *R.* 45, 698). Liefert mit Methylamin in Benzol 4- α -Dinitro- β -methylamino-hydrozimtsäure-äthylester (v. d. L., *R.* 48, 1140). Bei kurzem Kochen mit p-Toluidin in Benzol entsteht [4-Nitro-benzyliden]-p-toluidin (v. d. L., *R.* 48, 1141).

Niedrigerschmelzender α -Nitro- β -[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, niedrigerschmelzender 4- α -Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 86,5—87° (VAN DER LEE, *R.* 45, 696). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, löslich in warmem Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan, Alkohol und Kohlendioxyd. Wird durch absol. Salpetersäure bei 0° nicht verändert.

α,β -Dinitro- β -phenyl-acrylsäure-äthylester, α,β -Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben einem nicht näher beschriebenen flüssigen Isomeren beim Einleiten von 2 Mol Stickstoffdioxyd in eine Lösung von Phenylpropionsäure-äthylester in Petroläther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (WIELAND, *B.* 53, 1346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Dithiozimsäure $C_9H_8S_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Beim Kochen von Zimtaldehyd mit wäbrig-alkoholischer Schwefelammonium-Lösung (BRUNN, LEVI, *G.* 54, 392). — Rotes Öl. — Zinksalz. Rote Krystalle. Löslich in Benzol. — Bleisalz. Rote Krystalle (aus Toluol).

2. **α -Phenyl-acrylsäure, Atropasäure** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ (H 610; E I 251). *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von *O*-Methyl-tropasäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (BEAUFOR, *Bl.* [4] 27, 152). Beim Kochen neutraler wäßriger Lösungen von β -Amino- α -phenyl-propionsäure, β -Dimethylamino- α -phenyl-propionsäure und β , β' -Imino-bis-[α -phenyl-propionsäure] (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3500, 3501). — *Darst.* Man kocht 10 g Tropasäure 40 Min. mit 60 cm³ 50%iger Kalilauge; Ausbeute 4,5 g reine Atropasäure (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2129). Durch 20-stdg. Kochen von 40 g Tropasäure mit 112 g kristallisiertem Bariumhydroxyd und 400 cm³ Wasser; Ausbeute 70% (RAPER, *Soc.* 123, 2558). — *F*: 107—108° (KERR, *Soc.* 1927, 1945). — Reduktion zu Hydratropasäure (vgl. H 610) erfolgt auch bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HESS, WAHL, *B.* 55, 2000). Atropasäure gibt mit Chlorharnstoff in verd. Essigsäure α -Chlor-dl-tropasäure (KERR). Beim Kochen von Atropasäure mit Hydroxylamin in Alkohol (H 610) entsteht außer β -Amino- α -phenyl-propionsäure auch höherschmelzendes Phenylacetaldoxim (MCKENZIE, STRATHERN, *Soc.* 127, 85). — Wirkt auf Hunde und Katzen ziemlich stark giftig; bleibt im Hundeorganismus größtenteils unverändert (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 16, 472).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Methyljodid auf atropasäures Silber (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2129). — Bewegliche Flüssigkeit. *Kp*₂: 95—98°. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren. Gibt bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° 4-Nitro-atropasäure-methylester (s. u.) und nicht näher beschriebenen 2-Nitro- und 3-Nitro-atropasäure-methylester im Verhältnis 11:8:1 (ermittelt durch Verseifung und Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren).

α -[4-Nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Nitro-atropasäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer durch allmählichen Zusatz von 1 n-Salzsäure annähernd neutral gehaltenen wäßrigen Lösung von β -Piperidino- α -[4-nitro-phenyl]-propionsäure (MANNICH, STEIN, *B.* 58, 2660). — Krystalle (aus Aceton). *F*: 176—177°. Löslich in Alkalien. — Entfärbt Bromlösung sofort.

Methylester $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben nicht näher beschriebenen 2- und 3-Nitro-atropasäuremethylester beim Eintragen von Atropasäure-methylester in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2131). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 110°.

3. **4-Vinyl-benzoesäure, Styrol-carbonsäure-(4)** $C_8H_8O_2 = CH_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-[α -Chlor-vinyl]-benzoesäure, α -Chlor-styrol-carbonsäure-(4) $C_8H_7O_2Cl = CH_2 : CCl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit α , α -Dichlor-äthylen; Ausbeute ca. 40% (GELISSEN, D.R.P. 480362; *C.* 1929 II, 2831; *Frdl.* 16, 373). — Krystalle (aus Ligroin).

[OSTERTAG]

2. **Carbonsäuren** $C_{10}H_{10}O_2$.

1. **3-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), γ -Phenyl-vinylessigsäure, β -Benzyliden-propionsäure, Styrylessigsäure** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Bei 88° schmelzende Form, „Phenylisocrotonsäure“ (H 612; E I 252). *B.* Neben geringen Mengen des Äthylesters beim Kochen von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Diäthylamin in absol. Alkohol (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2741). Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-phenyl-butadien-(1.3) mit Silberoxyd und Wasser (MUSKAT, HUGGINS, *Am. Soc.* 51, 2501). Neben Benzaldehyd und Essigsäure beim Erhitzen von 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—152,5° (Syst. Nr. 1090) mit Kalilauge im Wasserstoffstrom (STOERMER, SCHENCK, *B.* 61, 2318). — Zum Übergang in Phenacetursäure im Organismus des Hundes (H 613) vgl. noch RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 192, 195. — $KC_{10}H_9O_2$. Tafeln (aus Wasser). *F*: 245° (Zers.) (L., W.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 613). Gibt mit Nitroprussidnatrium auf Zusatz von Alkalilauge eine tiefrote Färbung (JACOBS, HOFFMANN, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 70, 5 Anm. 14).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 613; E I 252). *B.* Aus der Säure und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2742). Aus dem Chlorid und Alkohol (L., W.). — *Kp*₄₄: 184°; *Kp*₂₅: 164—165° (L., W.). *D*₄²⁰: 1,0340; *n*_D²⁰: 1,5327 (L., W.). — Spaltet beim Aufbewahren langsam Benzaldehyd ab (L., MAY, *Soc.* 1927, 2572). Bei der Ozonisierung in Chloroform und Zersetzung des Ozonids mit Wasser erhält man Benzoesäure (L., W.). Gibt mit Natriumäthylat eine rote, mit Natrium in Äther eine orangefarbene Färbung (L., W.). Kondensiert sich mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat in absol. Äther zu β -Benzyliden- α -äthoxalyl-propionsäure-äthylester; reagiert analog

mit Ameisensäureäthylester unter Bildung von β -Benzyliden- α -formyl-propionsäure-äthylester (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 149, 150). Liefert beim Kochen mit Natriumacetessigester in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender Sodalösung 1-Benzyl-cyclohexandion-(3.5) (L., W.).

Chlorid $C_{10}H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2741). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 42°. — Liefert bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung Styrylacetat.

Amid, Styrylacetamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 613; E I 252). *B.* Bei längerem Aufbewahren des Äthylesters mit flüssigem Ammoniak im Rohr (PHILIPPI, GALTER, *M.* 51, 266). Beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (*D.*: 0,88) (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2146).

Nitril, Cinnamylcyanid $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CN$. Diese Konstitution kommt der H 614 als γ -Phenyl-vinylessigsäure-nitril oder γ -Phenyl-crotonsäure-nitril beschriebenen Verbindung zu (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2139). Das H 613 als Cinnamylcyanid beschriebene Präparat von RAMDOHR (*J.* 1858, 447) ist wahrscheinlich nicht einheitlich gewesen. — *B.* Durch Behandlung von Styrylacetamid mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxchlorid, zuletzt in der Wärme (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2146). — Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 59—60°; unlöslich in Wasser und kaltem Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol und warmem Äther (K., L.). — Liefert bei der Oxydation mit neutraler Permanganat-Lösung Benzaldehyd (K., L.).

2. 3-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), γ -Phenyl-crotonsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Feste Form (H 614; E I 253). *B.* Zur Bildung aus β -Benzyliden-propionsäure nach FITTIG, LUB (A. 288, 297) vgl. LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2742. Beim Kochen von β -Oxy- γ -phenyl-buttersäure mit Acetanhydrid (L., W.). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von [γ -Brom-allyl]-benzol mit Magnesium in Äther und Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd (PORCHER, *Bl.* [4] 31, 339; vgl. a. v. BRAUN, KÜHN, *B.* 58, 2172). — *F.*: 58—59° (L., W.), 65° (P.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Phenylacetaldehyd (L., W.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* 1926 I, 80.

3. 2-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), β -Phenyl-crotonsäure, β -Methyl-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Niedrigerschmelzende Form, β -Methyl-trans-zimtsäure (H 614; E I 254). *B.* Durch Verseifung von β -Methyl-trans-zimtsäure-äthylester mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge, neben geringen Mengen des bei 76° schmelzenden Gemisches mit β -Methyl-cis-zimtsäure (vgl. E I 254) und sehr wenig β -Phenyl-vinylessigsäure (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2752). — *F.*: 98,5° (J., K.). — Liefert bei 20 Min. langem Kochen unter Rückfluß das bei 76° schmelzende Gemisch mit der cis-Form (vgl. E I 254) und wenig α -Methyl-styrol; beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure wird nur α -Methylstyrol erhalten (J., K.). Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* 35, 514; *C.* 1924 II, 2328.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 614; E I 254). Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* 51, 3419; vgl. a. VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 614; E I 254). Zur Bildung aus Acetophenon und Bromessigsäureäthylester (SCHROETER, *B.* 41, 5; STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 966) vgl. JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2752. — *D.*¹⁾: 1,0404 (J., K.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1527,5 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1611). *n*_D²⁰: 1,5451 (J., K.). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* 51, 3419; vgl. a. VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991. Liefert bei der Verseifung mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge β -Methyl-trans-zimtsäure, geringe Mengen des bei 76° schmelzenden Gemisches aus β -Methyl-cis- und trans-zimtsäure (vgl. E I 254) und wenig β -Phenyl-vinylessigsäure (J., K.).

Chlorid $C_{10}H_9OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf β -Methyl-trans-zimtsäure (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2753). — *K*_p: 132°. — Setzt sich mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung zu 2-Phenyl-penten-(2)-on-(4) um.

4. 1-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), α -Phenyl-crotonsäure, β -Methyl-atropasäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_3$ (H 615)¹⁾. *B.* Aus α -Phenyl-vinylessigsäure

¹⁾ Über ein bei 77—78° schmelzendes Stereoisomeres dieser Säure vgl. GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* 53 [1931], 3544 Anm. 11.

beim Erwärmen für sich oder mit Säuren oder Alkalien (GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* **49**, 1827; **53** [1931], 3544). — F: 135—136°.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot NH_2) : CH \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von α -Phenyl-croton-säure mit PCl_5 in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes wäßriges Ammoniak (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 189). — Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 98° bis 99°.

Nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von α -Phenyl-crotonsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Toluol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 189). — Kp_{13-14} : 125°. — Geht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methyl- oder äthyl-alkoholische Lösungen zu einem geringen Teil in die entsprechenden Ester über.

5. 1-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), α -Phenyl-vinylelessigsäure, Vinyl-phenyl-essigsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) : CH : CH_2$. Zur Konstitution vgl. GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* **53** [1931], 3543. — B. Bei der Umsetzung von Cinnamylchlorid mit Magnesium in Äther bei Gegenwart von Kohlendioxyd unter Kühlung (G., H., *Am. Soc.* **49**, 1827; *R.* **50** [1931], 1055). — Krystalle (aus Petroläther bei -10°). F: 23—24° (G., H., *Am. Soc.* **53**, 3544). — Geht beim Erwärmen für sich oder mit Säuren oder Alkalien in α -Phenyl-crotonsäure (S. 408) über (G., H., *Am. Soc.* **49**, 1827; **53**, 3544).

6. 2-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β -Phenyl-vinylelessigsäure, β -Phenyl- $\Delta\beta$ -butensäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2 \cdot CO_2H$. B. Entsteht in sehr geringer Menge neben β -Methyl-cis- und -trans-zimtsäure bei der Verseifung von β -Methyl-trans-zimtsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2752). — Lagert sich beim Kochen mit überschüssiger 50%iger Kalilauge in β -Methyl-trans-zimtsäure um.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2752). — Kp_{16} : 138°. — Gibt bei der Ozonisierung Formaldehyd und Benzoylessigsäure-methylester.

7. 1-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α -Benzyliden-propionsäure, α -Methyl-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$. Bei 74° bzw. 82° schmelzende Form, α -Methyl-trans-zimtsäure (H 615; E I 255). Zur Bildung durch Einw. von Benzaldehyd auf Propionsäureester in Gegenwart von Natrium und nachfolgende Verseifung (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 435; STORMER, VOHT, *A.* **409**, 50, 358; E I 255) vgl. noch E. ERLENMEYER, H. ERLENMEYER, *Bio. Z.* **133**, 61; beim Zersetzen des entstandenen Alkalisalzes mit Salzsäure bildete sich die 74°-Form (E., E.); das Auftreten der 82°-Form (St., V.) ist auf nachträglichen Umkrystallisieren aus verd. Alkohol zurückzuführen. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1198,6 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* H, 1605). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991; ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* **51**, 3419; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* **35**, 514; *C.* **1924** II, 2328. Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° β -Brom- β -phenyl-isobuttersäure (SIMONSEN, *Soc.* **117**, 569). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom und Chlorbrom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1959. — Beide Modifikationen gehen im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion teilweise in Benzoesäure über (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **18**, 155).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 616; E I 255). B. s. u. beim Nitril. — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991. Gibt bei längerer Einw. von Diazomethan in Äther und nachfolgendem Erhitzen auf 200° (sterisch wahrscheinlich nicht einheitlichen) α,β -Dimethyl-zimtsäure-methylester (S. 404 Z. 11 v. u.) (v. AUWERS, CAUER, *A.* **470**, 295, 309).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 616; E I 255). B. s. u. beim Nitril. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1526,8 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1611). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991.

1-Menthylester $C_{20}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 616; E I 255). Monoklin domatisch (LONGCHAMON, *Bl. Soc. franç. Min.* **48**, 367; *C.* **1926** II, 555). F: 54°. D: 1,420.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 616). B. Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 178).

Nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CN$. B. Durch Erhitzen des Amids mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 178). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14} : 120°. — Wird bei Siedetemperatur durch Methanol und Chlorwasserstoff zu ca. 70%, durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu ca. 37% in die entsprechenden Ester übergeführt.

8. 1-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(2), α -Benzyl-acrylsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CO_2H$. B. Durch Umsetzung von [β -Brom-allyl]-benzol mit Magnesium

und Kohlendioxyd in Äther (v. BRAUN, KÜHN, *B.* 58, 2172). Beim Kochen von Methoxymethylbenzyl-malonsäure mit ca. 20%iger Salzsäure oder von Methoxymethylbenzyl-malonester mit einem Gemisch aus 4 Tln. konz. Salzsäure, 1 Tl. Eisessig und 2 Tln. Wasser (SIMONSEN, *Soc.* 117, 567). Beim Kochen von Aminomethylbenzyl-malonsäure und analogen Verbindungen in dauernd neutral gehaltener wäßriger Lösung (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3495—3499). Durch thermische Zersetzung von Dimethylaminomethylbenzyl-malonsäure oder von Piperidinomethylbenzyl-malonsäure (M., G., *B.* 55, 3495, 3496). — Prismen (aus verd. Methanol). *F*: 68° (M., RITSERT, *B.* 57, 1117), 68—69° (S.), 73° (v. B., K., *B.* 58, 2172). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (S.). — Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat in schwach natronalkalischer Lösung bei 0° α -Benzyl-glycerinsäure (M., G.). Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° β' -Brom- β -phenylisobuttersäure (S.). Bei längerer Einw. von Brom in Chloroform bildet sich α,β' -Dibrom- β -phenylisobuttersäure (S.; M., G.). — Bariumsalz. Leicht löslich (S.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 30%iger Formaldehyd-Lösung auf das Diäthylaminsalz des Benzylmalonsäure-monoäthylesters (MANNICH, RITSERT, *B.* 57, 1117). — K_{P15} : 134°.

9. **β -o-Tolyl-acrylsäure, 2-Methyl-zimtsäure** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 617; E I 256). Zur Bildung aus o-Toluylaldehyd und Acetanhydrid (H 617) vgl. POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131. — *F*: 174°. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,052—0,056 g. Thermodynamische Dissoziationskonstante *k* in Wasser bei 25°: $3,17 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, *Soc.* 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β -Hydroxylamino- β -o-tolyl-propionsäure (Syst. Nr. 1939) und sehr wenig β -Amino- β -o-tolyl-propionsäure; bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen β -Amino- β -o-tolyl-propionsäure, geringere Mengen 2-Methylacetophenon-oxim, wenig 3-o-Tolyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) und sehr wenig β -Hydroxylamino- β -o-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Methylzimtsäure mit absol. Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131). — K_{P20} : 145—147°. — Bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in kaltem Methanol entsteht β -Hydroxylamino- β -o-tolyl-propionhydroxamsäure (Syst. Nr. 1939).

10. **β -m-Tolyl-acrylsäure, 3-Methyl-zimtsäure** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 617). Zur Bildung aus m-Toluylaldehyd und Acetanhydrid vgl. POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131. — Krystalle (aus Benzol). *F*: 114—115°. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,049—0,055 g. Thermodynamische Dissoziationskonstante *k* in Wasser bei 25°: $3,62 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, *Soc.* 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β -Hydroxylamino- β -m-tolyl-propionsäure; bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen 3-Methylacetophenon-oxim, β -Amino- β -m-tolyl-propionsäure, 3-m-Tolyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) und wenig β -Hydroxylamino- β -m-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Methylzimtsäure mit absol. Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131). — Krystalle. *F*: 32—33°. — Liefert bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in kaltem Methanol β -Hydroxylamino- β -m-tolyl-propionhydroxamsäure.

11. **4-Propenyl-benzoessäure** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Propenyl-phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd bei 0° (QUELET, *Bl.* [4] 45, 269). — Blättchen (aus Eisessig). Sublimiert von 190° an; *F*: 215°. — Addiert Brom nur langsam. — $AgC_{10}H_9O_2$ -Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

12. **β -p-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-zimtsäure** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Höhererschmelzende Form (H 617; E I 256). *B.* Zur Bildung aus p-Toluylaldehyd und Acetanhydrid (H 617) vgl. POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131; SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 150. Beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 299; *C.* 1925 II, 1852). — *F*: 198° (D.), 197° (P., SCH.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,054—0,060 g (P., SCH.). Thermodynamische Dissoziationskonstante *k* in Wasser bei 25°: $2,73 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, *Soc.* 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β -Hydroxylamino- β -p-tolyl-propionsäure (Syst. Nr. 1939); bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen 4-Methylacetophenon-oxim, β -Amino- β -p-tolyl-propionsäure, 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) und wenig β -Hydroxylamino- β -p-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 256). *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-zimtsäure mit absol. Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131). Beim Erwärmen von p-Toluylaldehyd mit Methylacetat und etwas Natrium auf dem Wasserbad (RAMAGE, *Soc.* 1938, 398). — F: 57—58° (R.), 49—50° (P., SCH.). — Gibt bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in Methanol in der Kälte β -Hydroxylamino- β -p-tolyl-propionhydroxamsäure (Syst. Nr. 1939) (P., SCH.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 617; E I 256). Kp_{23} : 167° (KINDLER, A. 452, 114). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., A. 452, 115; vgl. a. *Ar.* 1929, 544.

13. **4-Allyl-benzoessäure** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Allylphenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd unter Kühlung (QUELET, *Bl.* [4] 45, 265). — Blätchen (aus Wasser). F: 104—105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $AgC_{10}H_9O_2$. Rosa Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

14. **4-Isopropenyl-benzoessäure** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 618; E I 257). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolitischen Oxydation von p-Cymol in Aceton + verd. Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode unter Wasserkühlung (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 288).

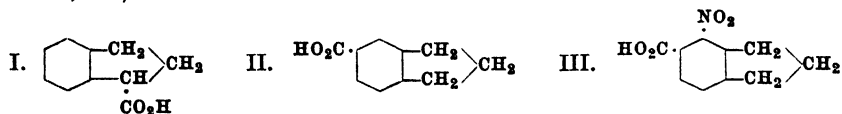
15. **α -p-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-atropasäure** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

β,β -Dichlor- α -p-tolyl-acrylsäure, β,β -Dichlor-4-methyl-atropasäure $C_{10}H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CCl_2) \cdot CO_2H$. Beim Kochen von 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-ol-(4)-essigsäure-(4), von [4-Methyl-4-trichlormethyl- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienylden]-essigsäure-äthylester oder von β,β,β -Trichlor- α -p-tolyl-propionsäure mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2173, 2187). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 118,5—120°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Wird durch sodaalkalische Permanganat-Lösung zu p-Toluylsäure oxydiert.

16. **Hydrinden-carbonsäure-(1)** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von Hydrinden-aldehyd-(1) in Alkohol mit Silbernitrat und Barytwasser (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* 170, 467; *Bl.* [4] 27, 789). Durch Reduktion von Inden-carbonsäure-(1 oder 3) mit Natrium-amalgam (T., O.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59—60°.

1.2(oder 2.3)-Dibrom-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = H_2C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHBr \end{smallmatrix} CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $BrHC \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHBr \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester und Brom in Chloroform (WISLICENUS, MAUTHE, A. 436, 33). — Zersetzliche Krystalle (aus Benzol). F: 86°.

17. **Hydrinden-carbonsäure-(5)** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel II (H 620). *B.* Aus Hydrinden und Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung, neben wenig (nicht näher beschriebener) Hydrinden-carbonsäure-(4) (?) (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUEHMANN, *B.* 53, 1160). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des 5-Brom-hydrindens in Äther (BORSCHKE, BODENSTEIN, *B.* 59, 1914). Bei der Oxydation von 5-Acetyl-hydrinden mit Permanganat (v. BR., K., SCH., *B.* 53, 1164) oder besser mit Natriumhypobromit-Lösung (BORSCHKE, POMMER, *B.* 54, 107). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 178—179° (v. BR., K., SCH.), 183° (Bo., P.; Bo., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 140° oder mit alkal. Permanganat-Lösung Trimellitsäure (v. BR., K., SCH.; Bo., P.). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei —10° 4-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(5) (BORSCHKE, JOHN, *B.* 57, 660).



Chlorid $C_{10}H_9OCl = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUEHMANN, *B.* 53, 1160). — Kp_{12} : 140—142° (v. BR., K., SCH.). — Gibt bei der Umsetzung mit Hydrinden in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Dihydrindyl-(5.5')-keton (BORSCHKE, JOHN, *B.* 57, 660).

Amid $C_{10}H_{11}ON = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, *B.* 53, 1160). — Krystalle. *F*: 137–138° (v. B., K., SCH.). Schwer löslich in Alkohol (v. B., K., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung 5-Amino-hydrinden (BORSCHÉ, JOHN, *B.* 57, 658).

Nitril, 5-Cyan-hydrinden $C_{10}H_9N = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CN$. *B.* Aus Hydrinden und Bromcyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BORSCHÉ, POMMER, *B.* 54, 106 Anm. 1). — Öl. Kp_{15} : 105°.

4-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4N$, Formel III auf S. 411. *B.* Beim Behandeln von Hydrinden-carbonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure bei –10° (BORSCHÉ, JOHN, *B.* 57, 660). — *F*: ca. 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachfolgenden Destillation mit Ätzkalk erhält man 4-Amino-hydrinden.

Amid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 194° (BORSCHÉ, JOHN, *B.* 57, 660).

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. 4-Phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), γ -Benzyliden-buttersäure, δ -Phenyl- Δ^{γ} -pentensäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure (E I 258) mit Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 710). — $Kp_{0,15}$: 100–105°.

2-Brom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), β -Brom- γ -benzyliden-buttersäure $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. E I 258). *B.* Neben α -Brom-cinnamylidenessigsäure vom Schmelzpunkt 182–183° beim Behandeln von Cinnamylidenessigsäure (*F*: 165°) mit Brom in Schwefelkohlenstoff + Äther und Aufbewahren oder Erhitzen des Reaktionsgemisches (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 175). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). *F*: 135° bis 136°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Ozonisieren in Chloroform bei –5° und Erhitzen des erhaltenen Ozonids mit Wasser Benzaldehyd und Benzoesäure. Beim Behandeln mit Sodalösung bei 60° entstehen Cinnamylidenessigsäure und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

1.2-Dibrom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester, α, β -Dibrom- γ -benzyliden-buttersäure-methylester, α, β -Dibrom- β -styryl-propionsäure-methylester $C_{12}H_{13}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Das H 621 unter dieser Formel beschriebene Produkt vom Schmelzpunkt 126° ist ein Gemisch aus Cinnamylidenessigsäure-methylester und dessen Tetra-bromid gewesen (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 170). — *B.* Aus Cinnamylidenessigsäure-methylester und Brom in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht (v. AU., M., *A.* 434, 178). — Würfel (aus Benzin). *F*: 80–81°. — Gibt bei der Einw. von Ozon in Essigester und Spaltung des erhaltenen Ozonids mit Wasser neben anderen Produkten Benzoesäure und Benzaldehyd. Beim Behandeln einer Lösung in Aceton mit der berechneten Menge 1n-Natronlauge entsteht der Methylester der bei 194° schmelzenden α -Brom-cinnamylidenessigsäure.

1.2.3-Tribrom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), α, β, γ -Tribrom- γ -benzyliden-buttersäure $C_{11}H_9O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ -Brom-cinnamylidenessigsäure und Brom in Chloroform (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 184). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). *F*: 146–147°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Benzin. — Zersetzt sich bei der Einw. von Natronlauge oder Sodalösung sowie beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln. Gibt bei der Ozonspaltung Benzaldehyd und halogenhaltige saure Produkte.

2. 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ -Benzyl-vinyllessigsäure, δ -Phenyl- Δ^{β} -pentensäure, „Hydrocinnamylacrylsäure“ $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 621; E I 258). Zur Konstitution vgl. LOWRY, BURGESS, *Soc.* 123, 2117. — *B.* Entsteht in sehr guter Ausbeute beim Kochen von 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1) (vgl. H 621) mit Wasser (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 708; vgl. QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 517). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* 1926 I, 80. — Beim Verfüttern an Hunde treten im Harn Benzoylglucuronsäure und Hippursäure auf (QUICK).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 709). — Kp_{11} : 154–156°.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Benzol oder Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 709). — Flüssigkeit. Kp_{12} : 139—140°; $Kp_{0,2}$: 98—100°.

3. 4-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), γ -Benzyl-crotonsäure, δ -Phenyl- Δ^{α} -pentensäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 621; E I 258). *B.* Beim Kochen von 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1) mit 5%iger wäßriger Pyridin-Lösung, neben geringen Mengen 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 708). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* 1926 I, 80. — Beim Verfüttern an Hunde treten im Harn Benzoylglucuronsäure und Hippursäure auf (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 519).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol oder aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 709). — Kp_{13} : 156—159°.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf die Säure (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 708). — Kp_{15} : 149—150°.

4. 3-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)(?), γ -Methyl- γ -phenyl-vinyl-essigsäure(?) $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Umsetzung von β -Benzoyl-propionsäure-äthylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1430). — Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 75—78°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung γ -Phenyl-n-valeriansäure.

5. 1-Phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-phenyl-essigsäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 622). *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, HALLER, *C. r.* 178, 1586). — Kp_{12} : 130—135°.

Benzylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf Phenylessigsäure-benzylester in Äther oder Benzol bei 0° unter vermindertem Druck und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Allylbromid (RAMART, HALLER, *C. r.* 178, 1586). — Öl. Kp_{25} : 210—212°.

Amid, Allyl-phenyl-acetamid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Aus dem Nitril durch Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge oder 85%iger Schwefelsäure (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 272). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). *F.*: 60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -Allyl- β -phenyl-äthylalkohol (R., A., *A. ch.* [10] 8, 289).

Nitril, Allyl-phenyl-acetonitril, α -Allyl-benzilycyanid $C_{11}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (H 622). *B.* Neben überwiegenden Mengen Diallyl-phenyl-acetonitril bei der Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Allylbromid auf Benzilycyanid (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 272). — Kp_{15} : 131—133° (Höchster Farb., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257).

6. 2-Methyl-3-phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β -Methyl- γ -phenyl-vinylessigsäure, β -Benzyliden-buttersäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Bei 80—81° schmelzende Form¹⁾. *B.* Durch Umsetzung von β , β -Dimethyl-styrol mit α -Phenyl-isopropyl-kalium (Syst. Nr. 2357) in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 478, 24). — Krystalle (aus Benzin). *F.*: 80—81°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol β -Benzyl-buttersäure. — $AgC_{11}H_{11}O_2$.

7. 1-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), α -Benzyl-crotonsäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

3-Chlor-1-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), β -Chlor- α -benzyl-crotonsäure $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (Cl \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben einer nicht rein erhaltenen stereoisomeren Form beim Behandeln von α -Benzyl-acetessigsäure-äthylester mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Verseifen des entstandenen β -Chlor- α -benzyl-crotonsäure-chlorids mit rauchender Salzsäure (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] 124, 23). Läßt sich von dem Stereoisomeren durch Krystallisation aus Wasser trennen. — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 103°.

8. 2-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), β -Äthyl-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$. Bei 95° schmelzende Form, β -Äthyl-trans-zimtsäure (H 624; E I 259). *B.* Beim Kochen von β -Oxy- β -phenyl-n-valeriansäure mit Acetanhydrid (JOHNSON, KON,

¹⁾ Bei 111—113° schmelzende Form s. H 622; E I 258.

Soc. 1926, 2753). Eine weitere Bildung s. unten bei 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Propiophenon und Oxalsäure. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu ca. 70% in 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) um; daneben entstehen geringe Mengen Propiophenon. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Äthyl-styrol und wenig β -Phenyl- γ -valerolacton (?) (*Syst.* Nr. 2463).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 259). *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (*JOHNSON, KON, Soc.* 1926, 2754). — K_{p14} : 145°. D_4^{25} : 1,0234. n_D^{25} : 1,5283. — Gibt bei der Ozonspaltung Propiophenon und Glyoxylsäure.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (*JOHNSON, KON, Soc.* 1926, 2754). — K_{p18} : 142°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 140–160° teilweise in 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid um. Gibt beim Behandeln mit Wasser β -Äthyl-trans-zimtsäure und 10–14% 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1). Bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung bildet sich 3-Phenyl-hexen-(3)-on-(5).

9. **2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β -Oxy- β -phenyl-n-valeriansäure-äthylester beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder besser beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol und Verseifen des entstandenen Estergemisches mit Kalilauge, neben β -Äthyl-trans-zimtsäure; man trennt die Isomeren über die basischen Kupfersalze (*JOHNSON, KON, Soc.* 1926, 2753). — Flüssigkeit. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Acetaldehyd, Essigsäure und Benzoesäure. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu ca. 25% in β -Äthyl-trans-zimtsäure um; daneben entsteht etwas Propiophenon. Teilweise Umlagerung in β -Äthyl-trans-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Äthyl-styrol und wenig β -Phenyl- γ -valerolacton (?) (*Syst.* Nr. 2463).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (*JOHNSON, KON, Soc.* 1926, 2754). — K_{p14} : 143°. D_4^{25} : 1,0285. n_D^{25} : 1,5295. — Gibt bei der Ozonspaltung Acetaldehyd, Spuren von Propiophenon und etwas Acetophenon.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (*JOHNSON, KON, Soc.* 1926, 2754). — K_{p18} : 140°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 140–160° teilweise in β -Äthyl-trans-zimtsäure-chlorid um. Gibt beim Behandeln mit Wasser 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) und 10–14% β -Äthyl-trans-zimtsäure. Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung 3-Phenyl-hexen-(2)-on-(5).

10. **3-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), α - β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) **Feste α - β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 260). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, RINKE, *B.* 56, 773. — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* 85, 514; *C.* 1924 II, 2328.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 260). *B.* Durch Umsetzung von Acetophenon mit dl- α -Brom-propionsäure-äthylester bei Gegenwart von Zink in Benzol, Destillation im Vakuum und nachfolgendes Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 150° (v. BRAUN, *A.* 451, 47). — K_{p18} : 133°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin α - β -Dimethyl-hydrozimtsäure-äthylester. Liefert beim Behandeln mit Alkali Acetophenon, Propionsäure und nur wenig α - β -Dimethyl-zimtsäure.

b) **Derivat einer α - β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$, dessen sterische Einheitlichkeit fraglich ist.

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von Diazomethan auf α -Methyl-zimtsäure-methylester in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 200° (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 295, 309). — Farbloses Öl. K_{p17} : 134°. D_4^{25} : 1,0493. n_D^{25} : 1,5277; $n_{D,75}^{25}$: 1,5338; n_D^{25} : 1,5471; n_D^{25} : 1,5597.

11. **2-p-Tolyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), β -p-Tolyl-crotonsäure, 4- β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Höher schmelzende Form (H 624; E I 260). Liefert bei der Hydrierung in 80%igem Alkohol in Gegenwart von Nickel inakt. 4- β -Dimethyl-hydrozimtsäure (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 664).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 624; E I 261). *B.* Beim Kochen von β -Oxy- β -p-tolyl-buttersäure-äthylester mit 85%iger Ameisensäure (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 664).

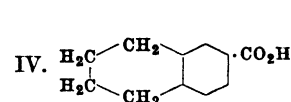
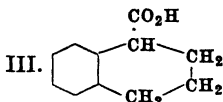
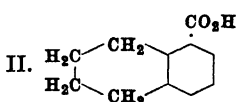
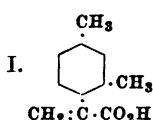
12. α - [2.4 - Dimethyl - phenyl] - acrylsäure, 2.4 - Dimethyl - atropasäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel I.

β -Chlor- α -[2.4-dimethyl-phenyl]-acrylsäure, β -Chlor-2.4-dimethyl-atropasäure $C_{11}H_{11}O_2Cl$ $= (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von β, β -Dichlor- α -[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure-äthylester mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (v. AUWERS, ZIEGLER, A. 425, 294). — Tafeln (aus Petroläther). F: 111°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

13. 1 - Benzyl - cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 261). Vgl. dazu noch HALLER, BENOIST, A. ch. [9] 17, 33.

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 261). Vgl. dazu noch HALLER, BENOIST, A. ch. [9] 17, 33.

14. 5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthalin - carbonsäure - (1), Tetralin - carbon-säure-(5), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ar. Tetrahydro- α -naphthoe-säure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel II (vgl. H 625). Das bei 128° schmelzende Präparat von BAMBERGER, BORDT (B. 22, 629) ist wahrscheinlich nicht einheitlich gewesen (v. BRAUN, B. 55, 1704). Dasselbe gilt für eine von RANEDO, LEÓN (An. Soc. españ. 25, 430; C. 1928 I, 1185) bei der katalytischen Hydrierung von α -Naphthoesäure als Nebenprodukt erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 134° bis 135°, deren Amid bei 176—177° schmilzt. — B. Tetralin-carbonsäure-(5) entsteht bei der Oxydation von Tetralin-aldehyd-(5) mit Permanganat (v. BRAUN, B. 55, 1708). Durch Hydrie-rung von α -Naphthoesäure in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 429; C. 1928 I, 1185). Beim Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° (v. B., B. 55, 1704). Beim Erhitzen von diazotierter 6-Amino-tetralin-carbonsäure-(5) mit Alkohol in Gegenwart von Kupferpulver (v. B., A. 451, 29). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 146° (R., L.), 150° (v. B., B. 55, 1704; A. 451, 29).



Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_{10}H_{11} \cdot COCl$. K_{P55} : 190° (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 429; C. 1928 I, 1185).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 625). Krystalle (aus verd. Methanol). F: 181—182° (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 429; C. 1928 I, 1185).

Nitril, 5-Cyan-tetralin, Tetralyl-(5)-cyanid $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11} \cdot CN$ (vgl. H 625; E I 261). Das Präparat von BAMBERGER, BORDT (B. 22, 628) ist nicht einheitlich gewesen (v. BRAUN, B. 55, 1704). — B. Die Ausbeute bei der Umsetzung von diazotiertem 5-Amino-tetralin (ar. Tetrahydro- α -naphthylamin) mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung auf dem Wasserbad (H 625) beträgt ca. 20% (v. B.). — Gelbliche Krystalle. F: 48°; K_{P15} : 153° (v. B.). — Wird von Natrium und Alkohol zu 5-Amino-methyl-tetralin reduziert (v. B.); bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. entsteht außerdem sehr wenig Bis-[tetralyl-(5)-methyl]-amin (v. B., BLESSING, ZOBEL, B. 56, 2000). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salz-säure im Rohr auf 120° in Tetralin-carbonsäure-(5) über (v. B.).

15. 1.2.3.4 - Tetrahydro - naphthalin - carbonsäure - (1), Tetralin - carbon-säure-(1), 1.2.3.4 - Tetrahydro - naphthoesäure - (1), ac. Tetrahydro - α - naph-thoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III. Inakt. Form (H 626; E I 261). B. Durch Reduktion von 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (KAMM, McCLUGAGE, Am. Soc. 38 [1916], 429; K., McC., LANDSTROM, Am. Soc. 39 [1917], 1247). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig Dekahydro- α -naphthoesäure (S. 48) (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 432; C. 1928 I, 1185).

16. 5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthalin - carbonsäure - (2), Tetralin - carbon-säure-(6), 5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthoesäure - (2), ar. Tetrahydro- β -naph-thoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV (H 626). B. Aus Tetralin und Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, B. 53, 1161). Durch Oxydation von Tetralin-aldehyd-(6) mit Permanganat (v. BRAUN, B. 55, 1709) oder von 6-Chloroäcetyl-tetralin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (SCHROETER, B. 57, 2015). Durch Hydrierung von β -Naphthoesäure oder von x.x-Dihydro- β -naphthoesäure vom

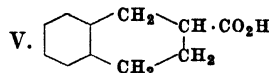
Schmelzpunkt 132—133° in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 427, 428; C. 1929 I, 2049). Beim Verkochen von diazotierter 7-Amino-tetralin-carbonsäure-(6) mit Alkohol (v. B., A. 451, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (v. B., A. 451, 30; L., CH.). Kp_{14} : 216° (v. B., K., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr Trimellitsäure (v. B., K., SCH.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol Dekahydro- β -naphthoesäure A und C (S. 49), bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol bei 150° Dekahydro- β -naphthoesäure B und sehr wenig Dekahydro- β -naphthoesäure D (KAY, STUART, *Soc.* 1926, 3040; vgl. a. v. B., K., SCH.).

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_{10}H_{11} \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, B. 53, 1161). — Kp_{50} : 196—197° (LEON, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 428; C. 1929 I, 2049); Kp_{13} : 162° (v. B., K., SCH.).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, B. 53, 1161). — Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 137° bis 138° (v. B., K., SCH.), 139° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 428; C. 1929 I, 2049). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (v. B., K., SCH.). — Liefert bei der Behandlung mit Brom und Alkali 6-Amino-tetralin (v. B., K., SCH.).

Nitril, 6-Cyan-tetralin, Tetralyl-(6)-cyanid $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11} \cdot CN$. B. Beim Behandeln von diazotiertem 6-Amino-tetralin mit Kupfersulfat und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (v. BRAUN, B. 55, 1706). — Nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte; F: 20—21° (v. B.). Kp_{11} : 151—152° (v. B.). — Wird von Natrium und Alkohol zu 6-Aminomethyl-tetralin reduziert (v. B.); bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. entsteht außerdem Bis-[tetralyl-(6)-methyl]-amin (v. B., BLESSING, ZOBEL, B. 56, 2000).

17. 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), Tetralin-carbonsäure-(2), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2), ac. Tetrahydro- β -naphthoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V. Inakt. Form (H 627; E I 262). B. Beim Schmelzen von Tetralin-dicarbonsäure-(2.2) (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2151). Aus Tetralon-(4)-carbonsäure-(2) durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. B., B. 61, 443). Bei der Einw. von Natrium in Cyclohexanol auf die Enolform des Tetralon-(4)-carbonsäure-(2)-äthylesters bei 190—200°, neben anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1289). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97—98° (v. B., Z.). Kp_{15} : 168—170° (v. B.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig Dekahydro- β -naphthoesäure in wahrscheinlich sterisch nicht einheitlicher Form (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 428; C. 1929 I, 2049).



18. 3-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix} > \text{CH}_2$.

1.2 (oder 2.3)-Dibrom-3-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CBr}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} > \text{CHBr}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CBr}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} > \text{CHBr}$. B. Aus 1(oder 3)-Methylinden-carbonsäure-(1 oder 3)-methylester und Brom in Chloroform (WISLIGENUS, MAUTHE, A. 436, 33). — Zersetzliche Krystalle (aus Methanol). F: 87—88°. Siedet unter 11 mm Druck bei 170—185°.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_2$.

1. 1-Phenyl-penten-(4)-carbonsäure-(2), Allyl-benzyl-essigsäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Natrium-malonester mit Allylbromid und Benzylchlorid, Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd (DARZENS, C. r. 183, 750). — Gibt bei mehrtägiger Einw. von 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(3) und γ -Methyl- α -benzyl-butylolacton (Syst. Nr. 2463) (D., C. r. 183, 749, 1110).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Gegenwart von Phosphatpuffer (pH 7,0) bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534.

2. 1-Phenyl-penten-(4)-carbonsäure-(4), δ -Phenyl- α -methylen-n-valeriansäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C : (CH_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Kochen von Dimethylaminomethyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-malonsäure (Syst. Nr. 1908) in dauernd neutral gehaltener wäßriger Lösung (MANNICH, GANZ, B. 55, 3494). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 45°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — $AgC_{12}H_{13}O_2$. Blättchen (aus Wasser).

3. 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1), γ -Äthyl- β -phenyl-vinylesigsäure, β -Phenyl- Δ^{β} -hexensäure, β -Propyliden-hydrozimtsäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C : (CH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Neben höherschmelzender β -Propyl-zimtsäure durch Kochen von β -Oxy- β -propyl-hydrozimtsäure-äthylester mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nach-

folgende Verseifung (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2755). — Flüssig. — Gibt bei der trockenen Destillation α -Propyl-styrol. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhält man Propionsäure und Benzoesäure. Lagert sich beim Kochen mit 10%iger oder 50%iger Kalilauge zu 52% in höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure um. Teilweise Umlagerung in höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; dabei entstehen außerdem α -Propyl-styrol und wenig γ -Äthyl- β -phenyl-butyrolacton (?). — Das basische Kupfersalz ist schwer löslich in Äther.

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2756). — $K_{P_{12}}$: 133°. D_4^{25} : 1,0297. n_D^{25} : 1,5331. — Gibt bei der Ozonisierung und Zersetzung des kristallisierten Ozonids Propionaldehyd und Benzoylessigsäure.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2755). — $K_{P_{40}}$: 159°. — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. 45% in das Chlorid der höherschmelzenden β -Propyl-zimtsäure um. Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht bis zu 20% höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure.

Amid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Diese Konstitution wird der E I 263 als Amid der höherschmelzenden β -Propyl-zimtsäure aufgeführten Verbindung zugeschrieben (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2750, 2756). — *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und Ammoniak auf 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) oder auf höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure (J., K., *Soc.* 1926, 2755). — Nadeln (aus Äthylacetat). *F.*: 101°.

4. 2-Phenyl-penten-(1)-carbonsäure-(1), β -Propyl-zimtsäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 628; E I 263). *B.* Aus β -Oxy- β -propyl-hydrozimtsäure-äthylester durch Behandlung mit Schwefelsäure (CLUTTERBUCK, RAFFER, *Biochem. J.* 19, 912) oder, neben β -Propylen-hydrozimtsäure, durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nachfolgende Verseifung (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2755; vgl. dazu KON, LINSTEAD, WRIGHT, *Soc.* 1934, 599, 600). — *F.*: 96,5° (J., K.). — Gibt bei der trockenen Destillation α -Propyl-styrol (J., K.). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Butyrophänon und Oxalsäure (J., K.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht β -Propyl-hydrozimtsäure (C., R.). Lagert sich beim Kochen mit 10%iger oder 50%iger Kalilauge teilweise in 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) um (J., K.). Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Propyl-styrol und wenig γ -Äthyl- β -phenyl-butyrolacton (?) (J., K.). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 und Ammoniak 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-amid (?) (J., K.). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Anilin in kaltem Pyridin bildet sich β -Propyl-zimtsäure-anilid (?) neben wenig 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid; die letztgenannte Verbindung bildet sich als einziges Reaktionsprodukt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 in siedendem Äther und von überschüssigem Anilin (J., K.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der β -Propyl-zimtsäure (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2756). — $K_{P_{12}}$: 135°. D_4^{25} : 1,0017. n_D^{25} : 1,5215. — Gibt bei der Ozonisierung und Zersetzung des öligen Ozonids Butyrophänon und Glyoxylsäure.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2755). — $K_{P_{40}}$: 160°. — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. 55% in 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid um. Bei der Zersetzung mit Wasser entstehen bis zu 20% 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1).

Amid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 263). Wird von JOHNSON, KON (*Soc.* 1926, 2750, 2756) als Amid der 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) angesehen.

b) Niedrigerschmelzende β -Propyl-zimtsäure, Allo- β -propyl-zimtsäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$.

Amid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. E I 263). *F.*: 101° (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2756).

5. 3-Methyl-2-phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), β -Isopropyl-zimtsäure $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) durch Umsetzung von Isobutyrophänon mit Bromessigester und Magnesium in Benzol, Kochen des Reaktionsprodukts mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nachfolgende Verseifung (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2756). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 94°. — Liefert bei der trockenen Destillation α -Isopropyl-styrol. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Oxalsäure

und Isobutyrophenon. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge teilweise in 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) um. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Isopropyl-styrol und geringe Mengen eines Lactons (K_{p16} : 178°). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Pyridin oder von Phosphorpentachlorid in siedendem Äther und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Anilin 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid (?) und geringe Mengen β -Isopropyl-zimtsäure-anilid (?). — Basisches Kupfersalz. Ziemlich leicht löslich in Äther.

6. **3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ - γ -Dimethyl- β -phenyl-vinylessigsäure, γ -Methyl- β -phenyl- $\Delta\beta$ -pentensäure** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 95° (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2756). — Bei der trockenen Destillation erhält man α -Isopropyl-styrol. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure, Essigsäure und Aceton. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu 54% in β -Isopropyl-zimtsäure um. Teilweise Umlagerung in β -Isopropyl-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Isopropyl-styrol und geringe Mengen eines Lactons (K_{p16} : 178°). — Basisches Kupfersalz. Ziemlich schwer löslich in Äther.

3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-amid (?) $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (?). B. Aus β -Isopropyl-zimtsäure und aus 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) über das Chlorid (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2757). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 113°.

7. **3-p-Tolyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ -Methyl- γ -p-tolyl-vinylessigsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 263)¹⁾. B. Durch Umsetzung von β -p-Tolyl-propionsäure-äthylester mit Methylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgende Zersetzung mit Eis und Schwefelsäure, neben 2.2.5-Trimethyl-5-p-tolyl-tetrahydrofuran (RUPP, SCHÜTZ, Helv. 9, 994). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle (MAYER, STAMM, B. 56, 1431) oder Nickel (R., SCH.) in neutraler wäßriger Lösung γ -p-Tolyl-n-valeriansäure. — Magnesiumsalz. Blättchen (R., SCH.).

8. **4-Isopropyl-zimtsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Umsetzung von Cuminaldehyd mit Bromessigsäureäthylester und Zink in siedendem Benzol, Aufbewahren des Reaktionsprodukts mit Phosphortribromid in Benzol und nachfolgendes Erhitzen mit Dimethylanilin auf 180° (RUZICKA, STOLL, Helv. 5, 933). — Öl. K_{p12} : 167–169°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 120° 4-Isopropyl-hydrozimmtalkohol und 4-Isopropyl-hydrozimsäure.

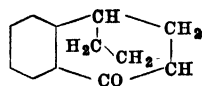
Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$ (H 629). B. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 4-Isopropyl-zimtsäure (H 629) (LAMPE, Mitarb., Roczniki Chem. 9, 446, 447; C. 1929 II, 1915).

9. **1-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_{12}H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$. B. Durch Oxydation von 1-Phenyl-1-formyl-cyclopentan mit Silberoxyd (LÉVY, SFIRAS, C. r. 187, 46; Bl. [4] 49 [1931], 1835). — F: 156–157°.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 108° (LÉVY, SFIRAS, C. r. 187, 46; Bl. [4] 49 [1931], 1835).

10. **2-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_{12}H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(C_6H_5) \\ | \quad | \\ H \quad CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$.

Diese Konstitution schreiben v. BRAUN, KÜHN (B. 60, 2560) einer Säure zu, die sie neben anderen Produkten beim Behandeln von 2-Brom-1-phenyl-cyclopentan mit Magnesium und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd erhielten; nach BAKER, LEEDS (Soc. 1948, 976) hat dieses Präparat hauptsächlich aus 3-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (vgl. H 630) bestanden. Das hieraus durch Überführung in das Chlorid und Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhaltene, als 2.3-Tri-methylen-hydrindon-(1) (E II 7, 323) aufgefaßte Keton (v. BRAUN, KÜHN, B. 60, 2561) wird von BAKER, LEEDS als 4-Oxo-1.3-äthylen-tetralin (s. nebenstehende Formel) angesehen.

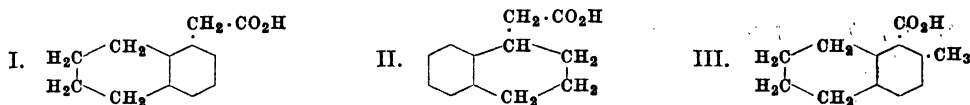


11. **5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure, Tetralyl-(5)-essigsäure, ar. α -Tetralylessigsäure** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. E II 6, 549 Anm. 2. — B. Beim Erhitzen von α -Naphthyl-essigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol, neben β -[Tetralyl-(5)]-äthylalkohol (DE POMMERAU, C. r. 175, 105). — F: 131°.

¹⁾ Ist im Ergänzungswerk I irrtümlich als γ -Methyl- γ -p-tolyl-isocrotonsäure bezeichnet worden.

Nitril, 5-Cyanmethyl-tetralin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Tetralyl-(5)-methylchlorid mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3674). — Nadeln. *F.*: 69—70°. *Kp*₁₀: 168—169°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -[Tetralyl-(5)]-äthylamin in mäßiger Ausbeute.

12. 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure, Tetralyl-(1)-essigsäure, ac. α -Tetralylessigsäure $C_{12}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Aus 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3673). — *F.*: 35—36° (v. B., G., K.). *Kp*₁₆: 195—197° (v. B., REUTTER, *B.* 59, 1925); *Kp*₁₃: 192° (SCHROETER, *B.* 58, 720). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (v. B., G., K.). — Kupfersalz $Cu(C_{12}H_{13}O_2)_2$. Grün. Leicht löslich in Essigsäure, schwer in Wasser (SCH.).



Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung eines Gemisches von Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure-äthylester und 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von Nickel bei 150° und 10 Atm. (SCHROETER, *B.* 58, 719). — Wurde nicht ganz rein erhalten. *Kp*₁₅: 160—164°. *D*₄²⁰: 1,0595. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -[Tetralyl-(1)]-äthylalkohol (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926).

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1925). — *Kp*₁₅: 160—162°. — Beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad entsteht 1-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

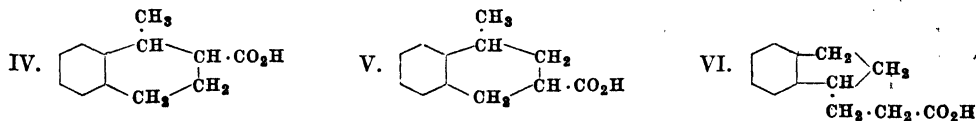
13. 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(1), 6-Methyl-tetralin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III. *B.* Durch Umsetzung von 5-Brom-6-methyl-tetralin mit Magnesium in Äther und nachfolgende Behandlung mit Kohlendioxyd (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 576). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 172—173°. — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 180° Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *Kp*₂₁: 194—196° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 576).

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot COCl$. *Kp*₂₆: 170—175° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 576).

14. 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Natriumamalgam in Natronlauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 148). — Blättchen (aus Benzin). *F.*: 83—84°. Leicht löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt Permanganat-Lösung langsam. Verkohlt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180°.

15. 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel V. *B.* Aus Allyl-benzyl-essigsäure bei mehrtägiger Einw. von 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, neben γ -Methyl- α -benzyl-butyrolacton (DARZENS, *C. r.* 183, 749, 1110). — Krystallpulver (aus 80%iger Essigsäure). *F.*: 121°. *Kp*₂₀: 203—204°. — Wird bei mehrestündigem Erhitzen mit Schwefel auf 195—200° unter vermindertem Druck zu 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(3) dehydriert.



Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. *Kp*₁₅: 170° (DARZENS, *C. r.* 183, 750).

16. Hydrinden - [β -propionsäure] - (1), β -[Hydrindyl - (1)] - propionsäure $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1924). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 50°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. $K_{P_{15}}$: 155° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1924). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Petroläther oder besser in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 5-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

Amid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F : 90° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1924).

Nitril $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 1-[β -Brom-äthyl]-hydrinden und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1924). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. $K_{P_{15}}$: 160—162°.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_2$.

1. **1-p-Tolyl-penten-(4)-carbonsäure-(2), α -Allyl- β -p-tolyl-propionsäure, Allyl-[4-methyl-benzyl]-essigsäure**, Allyl-p-xylyl-essigsäure $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Durch Umsetzen der Natriumverbindung des 4-Methylbenzylmalonsäure-diäthylesters mit Allylbromid in Toluol, Verseifen des Reaktionsprodukts und anschließendes Erhitzen (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34). — Viscose Flüssigkeit. $K_{P_{20}}$: 180°. — Gibt beim Aufbewahren mit 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) und γ -Methyl- α -[4-methyl-benzyl]-butyrolacton.

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. $K_{P_{15}}$: 146—150° (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34).

2. **1'2'3'4'5'6' - Hexahydro - diphenyl - carbonsäure - (2), 2-Cyclohexylbenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. COOK, HEWETT, *Soc.* 1936, 65, 70. — *B.* Durch partielle Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(2) in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 113; *C.* 1925 I, 2557; *C.*, H.; FUJISE, *B.* 71 [1938], 2464; vgl. a. R., L., *An. Soc. españ.* 24, 557; *C.* 1927 II, 1267). — F : 104° (*C.*, H.), 102—103° (*R.*, L.), 97,5—99,5° (*F.*). — Geht bei der Vakuumdestillation teilweise in 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure über (*R.*, L., *An. Soc. españ.* 24, 554; *C.* 1927 II, 1267). Liefert bei weiterer katalytischer Hydrierung niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2) (*R.*, L., *An. Soc. españ.* 23, 113; *C.* 1925 I, 2557).

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 24, 558; *C.* 1927 II, 1268). — $K_{P_{40}}$: 189°.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 24, 558; *C.* 1927 II, 1268). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F : 101—103°; ein aus einer besonders gereinigten Säure dargestelltes Amid sinterte bei 110—112° und war bei 134—135° völlig geschmolzen.

3. **1.2.3.4.5.6-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure - (1), 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 =$

$H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$ (*H* 631). Zur Konstitution der durch Reduktion von Diphenyl-carbonsäure-(2) erhaltenen Präparate vgl. COOK, HEWETT, *Soc.* 1936, 65, 70. — *B.* Durch Hydrierung von 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure in Gegenwart von Palladiumschwarz in Eisessig (COOK, HEWETT). Bei der Reduktion von Diphenyl-carbonsäure-(2) mit Natrium und Isoamylalkohol (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 113; *C.* 1925 I, 2557; *C.*, H.; FUJISE, *B.* 71 [1938], 2464; vgl. a. R., L., *An. Soc. españ.* 24, 556; *C.* 1927 II, 1267). — Krystalle (aus Petroläther). F : 105—106° (*F.*), 105—107° (*C.*, H.). $K_{P_{0,02-0,03}}$: 120—123° (*F.*).

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot C_6H_{10} \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 24, 556; *C.* 1927 II, 1268; COOK, HEWETT, *Soc.* 1936, 70). — Krystalle (aus Äther). F : 85—86° (*R.*, L.).

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 24, 557; *C.* 1927 II, 1268). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F : 137°.

4. **1'2'3'4'5'6' - Hexahydro - diphenyl - carbonsäure - (4), 4-Cyclohexylbenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Cyclohexyl-acetophenon mit überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (MAYES, TURNER, *Soc.* 1929, 507). Beim Behandeln von diazotiertem 4-Cyclohexyl-anilin mit Natriumkupfer(I)-cyanid und Kochen des erhaltenen Nitrils mit alkoh. Kalilauge (*M.*, T.). — Tafeln (aus Alkohol). F : 199°. — $NaC_{13}H_{15}O_2$. Nadeln.

5. **1.2.3.4.5.6-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 4-Phenyl-hexahydrobenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 =$

$C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot CO_2H$ (H 631). Die hochschmelzende Form (F: 200°) entsteht neben nicht rein erhaltener niedrigschmelzender Form bei der partiellen Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Platin in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 21, 272; *C.* 1924 I, 768).

6. **3-Methyl-1-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_{13}H_{16}O_2 =$

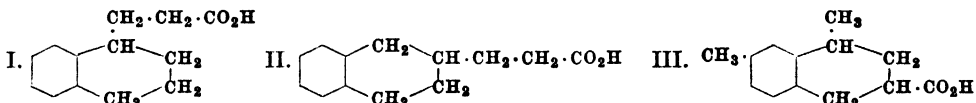
$CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \begin{array}{c} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown H_2C \cdot CH_2 \end{array} CO_2H$. B. Bei der Oxydation von 3-Methyl-1-phenyl-1-formyl-cyclopentan mit Silberoxyd (LÉVY, SFIRAS, *C. r.* 187, 47; *Bl.* [4] 49 [1931], 1836). — F: 124°.

7. **β -[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure, β -[Tetralyl-(1)]-propionsäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel I. B. Beim Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926). — F: 83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{14} : 172—174° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926). — Liefert bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid 1.8-Trimethylen-tetralon-(4).

Nitril $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus 1-[β -Brom-äthyl]-tetralin und Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{13} : 182—184°.

8. **β -[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure, β -[Tetralyl-(2)]-propionsäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II. B. Durch Reduktion von β -[4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure (Syst. Nr. 1296) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). — F: 73°. Unter vermindertem Druck destillierbar. Sehr schwer löslich in Wasser.



Äthylester $C_{15}H_{20}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{14} : 188—190° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). — D_4^{20} : 1,040. n_D^{20} : 1,5133. — Liefert beim Destillieren über Bleioxyd-Bimsstein im Kohlendioxyd-Strom bei schwacher Rotglut Naphthalin.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 130° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). Schwer löslich in Wasser.

9. **1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3), 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1.7-Dimethyl-tetralin-carbonsäure-(3)** $C_{15}H_{18}O_2$, Formel III. B. Neben γ -Methyl- α -[4-methyl-benzyl]-butyrolacton beim Aufbewahren von Allyl-[4-methyl-benzyl]-essigsäure mit 78%iger Schwefelsäure bei Zimmer-temperatur (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34). — Krystalle (aus Eisessig). F: 142—144°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel im Vakuum 1.7-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(3).

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{15} : 172° (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34).

10. **γ -[Hydrindyl-(1)]-buttersäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IV auf S. 422. B. Bei längerem Erwärmen von [β -Hydrindyl-(1)-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit wäbrig-alkoholischer Alkalilauge und anschließendem Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1184). — Krystalle. F: 92°. Kp_{11} : 198°. Riecht schwach nach Buttersäure.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_9H_7 \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$. Kp_{12} : 172° (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1184). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „6-Homotetraphthenketon“ (E II 7, 325) und andere Produkte.

6. **Carbonsäuren** $C_{14}H_{18}O_2$.

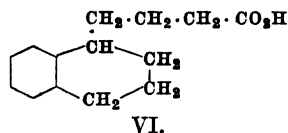
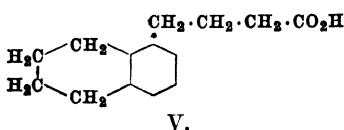
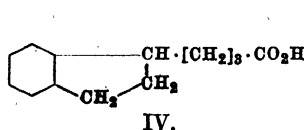
1. **4-Phenyl-hepten-(1)-carbonsäure-(4), Propyl-allyl-phenyl-essigsäure** $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Amid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Benzylecyanid durch Einführung von Allyl und Propyl und nachfolgende Verseifung mit wäbrig-alkoholischer Alkalilauge (LUMIÈRE, PERRIN, *C. r.* 183, 618). — F: 55°. — Wirkt in großer Dosis hypnotisch.

2. **3-Methyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4'), 4-[3-Methyl-cyclohexyl]-benzoesäure** $C_{14}H_{18}O_2 = H_2C \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdots CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Nitril, 1-Methyl-3-[4-cyan-phenyl]-cyclohexan $C_{14}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_4 \cdot CN$. Links-drehende Form. B. Beim Diazotieren von aktivem 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan und nachfolgenden Behandeln mit Kupfer(I)-cyanid (v. BRAUN, A. 472, 86). — Flüssigkeit. K_{P14} : 166—168°. D_4^{20} : 1,0058. $[\alpha]_D^{20}$: —1,62°.

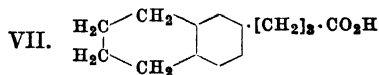
3. **γ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, γ -[Tetralyl-(5)]-buttersäure** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel V. B. Durch Kochen von β -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(1)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure unter mehrmaligem Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHROETER, B. 57, 2028). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95°; K_{P12} : 219—222° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Essigester und Ligroin (SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 und nachfolgenden Destillieren unter vermindertem Druck 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (SCH.; vgl. J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; C. 1924 II, 1405; Frdl. 14, 461).



4. **γ -[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, γ -[Tetralyl-(1)]-buttersäure** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VI. B. Beim Verseiten von β -[Tetralyl-(1)-äthyl]-malonsäure-diäthylester und anschließenden Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, RATH, B. 60, 1185). — Geruchlose Krystalle. K_{P13} : 212°.

Chlorid $C_{14}H_{17}OCl = C_{10}H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$. K_{P16} : 195° (v. BRAUN, RATH, B. 60, 1185). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „Homohexahydro-benznaphthenketon“ (E II 7, 328).

5. **γ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure, γ -[Tetralyl-(6)]-buttersäure** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VII. B. Durch Reduktion von β -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, B. 56, 628; SCHROETER, B. 57, 2017). — Krystalle (aus Alkohol oder Ameisensäure). F: 49—50° (K., SCH.), 50—52° (SCHR.). K_{P15} : 218—220° (SCHR.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (SCHR.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (K., SCH.); bei Behandlung mit PCl_5 bei 60—80° und nachfolgender Vakuumdestillation entsteht außerdem 4-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (SCHR.).



6. **Eudesmiasäure** $C_{14}H_{18}O_2 = C_{13}H_{17} \cdot CO_2H$. V. Findet sich als Amylester im äther. Öl von Eucalyptus aggregata (SMITH, Pr. roy. Soc. N. S. Wales 34 [1900], 75; Ber. Schimmel April 1901, S. 29; C. 1901 I, 1007). — Prismen (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff. — Gibt ein Dibromid vom Schmelzpunkt 102—103°.

7. Carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_2$.

1. **1-Phenyl-octen-(1)-carbonsäure-(1), β -n-Hexyl- α -phenyl-acrylsäure, Önanthyliden-phenylessigsäure** $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

Nitril $C_{15}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Bei der Kondensation von Önanthaldehyd mit Phenylacetonitril in Natriumäthylat-Lösung bei —10° (McRAE, MANSKE, Soc. 1928, 490). — K_{P13} : 168—170°. — Über Anlagerung von Blausäure vgl. McR., M.; McR., McGINNIS, Canad. J. Res. 18 B, 90; Chem. Abstr. 34 [1940], 4064.

2. **1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(5)(?)** $C_{15}H_{20}O_2 = H_2C - CH(CO_2H) - C(CH_3)(C_6H_5) - C(CH_3)_2$ (?) (H. 632). Zur Konstitution vgl. a. SALMON-LEGAGNEUR, A. ch. [10] 8, 35. — B. Beim Erhitzen des Nitrils mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 125° bis 130° (S.-L., C. r. 182, 791; A. ch. [10] 8, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°.

Nitril, 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-5-cyan-cyclopentan(?) $C_{15}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C_5H_9(CH_3)_3 \cdot CN$. B. Aus dem Chlorid der α -Camphernitrilsäure und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid

(SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 32). — Bewegliches Öl von durchdringendem Geruch. $K_{p_{3,5}}$: 153—155°. $[\alpha]_D^{20}$: +21,2° (absol. Alkohol; $c = 13$).

8. Carbonsäuren $C_{17}H_{26}O_2$.

1.2.2-Trimethyl-3- β -phenäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid, Benzyl-d-campholsäure-chlorid $C_{17}H_{23}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \begin{matrix} H_2C \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus Benzyl-d-campholsäure (E I 264) und Thionylchlorid (RUPE, SULGER, *Helv.* 6, 263). — Öl. $K_{p_{12}}$: 167—169°.

1.2.2-Trimethyl-3-[β -brom- β -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Hydrobromid der Benzalcampholsäure, Bromphenylhomocampholsäure $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \begin{matrix} H_2C \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 632; E I 264). Diese Konstitution kommt auch der H 7, 399 als 3-[α -Brom-benzyl]-d-campher beschriebenen Verbindung zu (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 178, 1648).

9. Carbonsäuren $C_{18}H_{26}O_2$.

4.8-Dimethyl-1-phenyl-nonen-(7)-carbonsäure-(1), Citronellyl-phenyl-essigsäure $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BECHERER, *Helv.* 8, 186). — Sirup. $K_{p_{0,01}}$: 145—147°. D_4^{20} : 0,9823. $[\alpha]_D^{20}$: +6,98° (unverdünnt); Rotationsdispersion: *B.*

Methylester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung (BECHERER, *Helv.* 8, 186). — K_p : 190—191°; $K_{p_{0,01}}$: 104°. Schwer löslich in Äther.

Äthylester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Analog dem Methylester (BECHERER, *Helv.* 8, 187). — K_p : 192—193°; siedet im Hochvakuum bei 105°.

Nitril $C_{18}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf Benzylcyanid in absol. Äther und nachfolgende Umsetzung mit Citronellylbromid (BECHERER, *Helv.* 8, 185). — $K_{p_{10}}$: 191—192°; $K_{p_{0,01}}$: 99°. [DELITZSCH]

10. Carbonsäuren $C_{20}H_{30}O_2$.

Literatur über Coniferen-Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$: M. VÈZES, G. DUPONT, *Résines et Térébinthes* [Paris 1924], S. 400—438, 527—529; O. ASCHAN, Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten [Leipzig 1929], S. 251—319; A. TSCHIRCH, E. STOCK, *Die Harze*, 3. Aufl., Bd. 1 [Berlin 1933], Band 2 [Berlin 1935]; L. F. FIESER, *The chemistry of natural products related to phenanthrene* [New York 1936], S. 49—70; ältere Literatur s. ferner bei VÈZES, *Monit. scient.* [5] 16 [1902], 339, 426; DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1209—1270; neuere Literatur: PALKIN, *J. chem. Educ.* 12 [1935], 35; EMDE, *Cellulosech.* 16 [1935], 17; KRAFT, *A.* 520 [1935], 133; 524 [1936], 1; LOMBARD, CHÈNE, *Chim. et Ind.* 56 [1946], 271; LO., *Bl.* [5] 13 [1946], 428; ZEISS, *Chem. Reviews* 42 [1948], 163; BARTON, *Quart. Reviews* 3 [1949], 36.

Die Coniferenharzsäuren bilden den Hauptbestandteil der nativen und der durch Hitze oder chemische Einwirkungen veränderten Harze der Coniferen¹⁾ (vgl. z. B. DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1210, 1212). Die auf Coniferenharzsäuren bezüglichen Angaben, namentlich die der älteren Literatur, weisen zahlreiche Widersprüche auf, die auf Verschiedenheit der Herkunft und Verarbeitung der Ausgangsmaterialien sowie auf mangelnde Einheitlichkeit zurückzuführen sind (vgl. D., *Bl.* [4] 35, 1212; KÖHLER, *J. pr.* [2] 85 [1911], 561; A. TSCHIRCH, E. STOCK, *Die*

¹⁾ Coniferenharze lassen sich nach ihrer Entstehung in folgende Gruppen einteilen: 1. „Physiologische Harze des primären Harzflusses“, die bereits im unverletzten Baum vorhanden sind. 2. „Pathologische Harze des sekundären Harzflusses“, die sich bei Verletzungen des Kambiums bilden. Bei letzterer Gruppe unterscheidet man: a) die nativen Harze oder Balsame (Rohterpentin, französisch gemme), b) den daraus durch Schmelzen, Dekantation usw. gewonnenen gereinigten Terpentin (térébenthine), c) die durch Abpressen isolierten kristallinen Ausscheidungen des Rohterpentins (Galipot), d) den Rückstand der Destillation oder Wasserdampf-Destillation des Terpentin bei ca. 150° (Kolophonium, französisch colophane, englisch rosin) (vgl. DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1209, 1210; A. TSCHIRCH, E. STOCK, *Die Harze*, 3. Aufl., Bd. 2 [Berlin 1935], S. 479, 480; vgl. a. F. UNGER in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 2 [Berlin-Wien 1928], S. 87; H. WOLFF, ebenda, Bd. 6 [1930], S. 122)

Harze, 3. Aufl., Bd. 1 [Berlin 1933], S. 242; Bd. 2 [Berlin 1935], S. 479). Dazu kommt die Leichtigkeit, mit der die meisten Coniferenharzsäuren sich umlagern oder an der Luft Sauerstoff aufnehmen (vgl. z. B. FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1207; 15 [1902], 84; ASCHAN, *B.* 54, 869; ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1927, 97), und die Neigung zur Bildung von Mischkrystallen (DUF-FOUR, *C. r.* 175, 109).

Geschichtliches. Die ersten Angaben über krystallisierte Säuren aus Coniferenharzen stammen von RIESS (*Jahrbücher des polytechnischen Instituts in Wien*, Bd. 1 [1824], S. 435), BAUP (*A. ch.* [2] 81 [1826], 108) und UNVERDORPEN (*Ann. Phys.* [1] 11 [1827], 27, 230, 393; vgl. TROMMSDORFF, *A.* 18 [1835], 169, 174). Der von BAUP eingeführte Name Abietinsäure (*acide abietique*) wurde von MALY (*Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 127; *J. pr.* [1] 86 [1862], 114) auf ein Säurepräparat aus amerikanischem Kolophonium übertragen; der Name Sylvinsäure (UNVERDORPEN) wird auch in neuerer Zeit wieder für Abietinsäure-Präparate benutzt (vgl. z. B. WIENHAUS, RITTER, SANDERMANN, *B.* 69 [1936], 2200 Anm. 8).

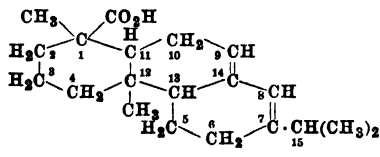
LAURENT (*A. ch.* [2] 72 [1839], 383; *A.* 34 [1840], 272) isolierte aus französischem Galipot eine als Pimarsäure bezeichnete Säure; aus diesem Gemisch konnte VESTERBERG (*B.* 18 [1885], 3331; 19 [1886], 2167; 20 [1887], 3248; vgl. CAILLIOT, *Bl.* [2] 21 [1874], 387) die linksdrehende Lävopimarsäure (S. 432) und die stark rechtsdrehende Dextropimarsäure (S. 433) abtrennen.

Über die qualitative und quantitative Zusammensetzung genuiner Roh-Harze, die bei der Gewinnung keiner thermischen oder chemischen Behandlung ausgesetzt waren, hat man erst in neuerer Zeit größere Klarheit erhalten. SANDERMANN (*B.* 71 [1938], 2005) sowie FLECK, PALKIN (*Ind. eng. Chem. Anal.* 14 [1942], 146) bestimmten den Lävopimarsäure-Gehalt verschiedener Harze. Nach HARRIS (*Am. Soc.* 70 [1948], 3673) setzen sich die ursprünglichen Harzsäuren von *Pinus palustris* aus etwa 30–35% Lävopimarsäure, 15–20% Neobietinsäure, 15–20% Abietinsäure, je 8% Dextropimarsäure und Isodextropimarsäure und je 4% Dehydroabietinsäure und Dihydroabietinsäure zusammen. Die Proabietinsäure von KRAFT (*A.* 524 [1936] 1) ist nicht einheitlich (HARRIS, SPARKS, *Am. Soc.* 70 [1948], 3674). Auch die früher als ursprüngliche Bestandteile der Coniferenharze angesehenen Sapinsäuren (KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] 73 [1906], 344; KÖ., *J. pr.* [2] 85 [1912], 539, 543; DUPONT, *Bl.* [4] 85, 1221, 1233, 1256; *Chim. et Ind.* 19 [1928], Sonder-Nr., S. 555; RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 669; VOCKE, *A.* 508 [1933], 11; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3677) wurden als wechselnd zusammengesetzte Gemische von Lävopimarsäure (und Umlagerungsprodukten) und Dextropimarsäure erkannt (KRAFT, *A.* 520 [1935], 133; HASSELTROM, BOGERT, *Am. Soc.* 57 [1935], 2118). Ähnliche Produkte haben in den von FISCHTSCHIMUKA (*Z. obšč. Chim.* 5, 738; *C.* 1936 I, 1239) beschriebenen Harzsäuren aus frischem Harz von *Pinus silvestris*, in der Densipimarsäure aus japanischen und chinesischen Kiefernharzen (SUZUKI, *C.* 1925 I, 2383; 1935 II, 234) und der Laricinsäure (Laricinolsäure) aus dem Harz von *Larix decidua* Mill. (TROST, *C.* 1936 I, 1436; vgl. TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* 238 [1900], 399) vorgelegen (K., *A.* 524, 8 Anm. 1).

Pinabietinsäure aus Tallöl (VIRTANEN, *B.* 53, 1882; *A.* 424, 150; ASCHAN, *A.* 424, 117, 133; *B.* 55, 2944; *A.* LEVY, *B.* 60, 1923; *A.*, *A.* 488, 124) ist ein Gemisch, das außer Abietinsäure noch Dehydroabietinsäure, Dihydroabietinsäure und vielleicht Dextropimarsäure enthält (HASSELTROM, MCPHERSON, HOPKINS, *Paper Trade J.* 110, Nr. 4, S. 41; *C.* 1940 I, 2553). Ölsylvinsäure von SCHULZ (*Ch. Z.* 35 [1911], 1181; 41 [1917], 667) war ein Gemisch aus Abietinsäure und Dextropimarsäure (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 333; *C.* 1929 I, 2531; *B.* HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 401, 408; *C.* 1929 II, 2183). α -Pimarabietinsäure, Pineinsäure und Aleppinsäure (Aleppabietinsäure) von DUPONT (*C. r.* 172, 1373; *Bl.* [4] 29, 727; 35, 881, 890; DUP., DUBOURG, *Bl.* [4] 39, 1029) sind ebenfalls als Gemische anzusehen (vgl. KRAFT, *A.* 524 [1936], 9).

1. 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.5.6.10.11.12.13-dekahydro-phenanthren-carbonsäure - (1), Abietinsäure, l-Abietinsäure, (–)-Abietinsäure,

Sylvinsäure, β -Pimarabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel¹⁾. Für die von Abietinsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die in nebenstehender Formel angegebene Stellsungsbezeichnung gebraucht (vgl. dazu RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 585; LOMBARD, *Bl.* [5] 13 [1946], 429; vgl. a. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 159; ZEISS, *Chem. Reviews* 42 [1948], 164); eine etwas davon abweichende Bezifferung findet sich bei COX, *Am. Soc.* 66 [1944], 866. — Literatur und Geschichtliches s. o. und S. 423.



¹⁾ Eine als stereoisomer angesehene Isoabietinsäure (F: 172°; $[\alpha]_D$: +21) wird nach dem Literatur-Schluss-termin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von SANDERMANN (*B.* 76 [1943], 1265; vgl. a. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 167) beschrieben.

Zusammensetzung, Einheitlichkeit und Konstitution.

Die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ wurde zuerst von FAHRION (*Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1206; 17 [1904], 239) sicher bewiesen (vgl. a. LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739; VESTERBERG, *B.* 40 [1907], 120); infolge der leicht eintretenden Autoxydation fanden frühere Autoren (z. B. MALY, *A.* 129 [1864], 94; MACH, *M.* 14 [1893], 190; TSCHIRCH, STUDER, *Ar.* 241 [1903], 495; EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* 85 [1904], 1238) zu niedrige Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff (F.; vgl. a. KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] 78 [1906], 350; RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 670 Anm. 2).

Die Einheitlichkeit der Abietinsäure ist auch in neuerer Zeit nicht ganz ohne Vorbehalt anerkannt (s. z. B. RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* 24 [1941], 492 Anm. 4; vgl. indessen HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 334). Die genuinen Harzsäuren (mit Ausnahme der Dextropimarsäure) gehen durch Erhitzen bis auf 250° oder durch Behandeln mit Säuren mehr oder weniger rasch zunächst in linksdrehende, in der Literatur meist als Abietinsäure bezeichnete Präparate über; beim Erhitzen bis auf 300° kann weitere Umlagerung in rechtsdrehende Säuren erfolgen; die Eigenschaften der Abietinsäure-Präparate hängen also wesentlich von der Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien ab und lassen sich z. B. bei der Isolierung aus Kolophonium, bei dessen technischer Herstellung in der Vergangenheit sehr verschiedene Temperaturen angewandt wurden, nicht immer einwandfrei reproduzieren (vgl. dazu RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 320; R., SCHINZ, *Helv.* 6, 664; R., Mitarb., *Helv.* 14 [1931], 551; vgl. a. SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 667). Ältere Präparate sind wahrscheinlich auch bei kristallographischer Einheitlichkeit und scharfem Schmelzpunkt praktisch untrennbare Gemische isomorpher Säuren gewesen (vgl. dazu z. B. R., SCH., *Helv.* 6, 672; DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1211, 1234, 1244).

Das Phenanthrenskelett der Abietinsäure sowie die Stellung eines Methyls am C-Atom 1 und die des Isopropyls am C-Atom 7 wurden von VESTERBERG (*B.* 36 [1903], 4201) durch Überführung in Reten bewiesen; vgl. a. CLEMO, DICKENSON, *Soc.* 1937, 255; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 159 Anm. 5. Zur Stellung der zweiten Methylgruppe am C-Atom 12 vgl. RU., Mitarb., *Helv.* 5, 582, 585; 6, 1080 Anm. 2; 14 [1931], 549; 16 [1933], 174, 842; zur Stellung des Carboxyls am C-Atom 1 vgl. FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1208; LEVY, *Z. anorg. Ch.* 81 [1913], 147; RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 584, 585; RU., SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1082; RU., Mitarb., *Helv.* 14 [1931], 546; RU., DE GRAAFF, MÜLLER, *Helv.* 15 [1932], 1301; HAWORTH, *Soc.* 1932, 2718; VOCKE, *A.* 497 [1932], 254; RU., Mitarb., *Helv.* 16 [1933], 169; RYDON, *Soc.* 1937, 258. Die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen wurde nachgewiesen durch LEVY (*B.* 40 [1907], 3659; 42 [1909], 4305; 64 [1931], 2441; *Z. anorg. Ch.* 81 [1913], 146, 148; vgl. WIENHAUS, *Z. ang. Ch.* 34, 257) und RUZICKA, MEYER (*Helv.* 5, 322; vgl. RU., SCHINZ, *Helv.* 6, 670). Zur Lage der Doppelbindungen vgl. RU., MEYER, PFEIFFER, *Helv.* 8, 639; RU., ANKERSMIT, FRANK, *Helv.* 15 [1932], 1290; RU., Mitarb., *Helv.* 16 [1933], 171; KRAFT, *A.* 520 [1935], 138; RU., BACON, *J. Soc. chem. Ind.* 55 [1936], 546; *Helv.* 20 [1937], 1546; L. F. FIESER, *The Chemistry of natural products related to phenanthrene*, 2. Aufl. [New York 1936], S. 344—347; SCHULZ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 9 [1937], 542; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 159, 2631 Anm. 3; RU., STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 565; 23 [1940], 341; RAUDNITZ, LEDERER, KAHN, *B.* 71 [1938], 1273; KRESSTINSKI, NOWAK, KOMSCHILOW, *Z. prikl. Chim.* 12, 1514; *C.* 1940 II, 1028; RU., ST., JEGGER, *Helv.* 24 [1941], 508; RU., ST., *Helv.* 25 [1942], 1036; WOODWARD, *Am. Soc.* 64 [1942], 75; LOMBARD, *Bl.* [5] 13 [1946], 432. Zur Konfiguration vgl. RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 573; CAMPBELL, TODD, *Am. Soc.* 64 [1942], 931; SANDERMANN, *B.* 76 [1943], 1264; LOMBARD, *Bl.* [5] 13, 432; BARTON, SCHMEIDLER, *Soc.* 1948, 1201.

Vorkommen, Bildung und Isolierung.

V. Abietinsäure findet sich nach früherer Anschauung nicht oder höchstens in geringen Mengen in Coniferenharzen, die nicht durch thermische oder chemische Behandlung verändert wurden (vgl. z. B. KRAFT, *A.* 520 [1935], 137 Anm. 1; WIENHAUS, RITTER, SANDERMANN, *B.* 69 [1936], 2200; SANDERMANN, *B.* 71 [1938], 2005). Von HARRIS (*Am. Soc.* 70 [1948], 3672) wurde sie jedoch in den ursprünglichen Harzsäuren von *Pinus palustris* (15—20%) gefunden. — B. Entsteht aus Lävopimarsäure bei der Destillation unter 0,3 mm Druck (KÖHLER, *J. pr.* [2] 85 [1912], 549; vgl. a. NORDSTRÖM, *J. pr.* [2] 121, 216ff.), beim Kochen mit Alkohol (DUPONT, *C. r.* 172, 1373; *Bl.* [4] 29, 728; 35, 1229), beim Erhitzen mit Eisessig auf 80° oder zum Sieden (D., *Bl.* [4] 35, 1229; RUZICKA, BALÁŠ, VILIM, *Helv.* 7, 469) und bei der Einw. von kalter, ca. 1%iger alkoholischer Salzsäure (D., *C. r.* 172, 1373; *Bl.* [4] 29, 728; vgl. a. NORDSTRÖM; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 338 Anm. 23). Bei der Einw. von Spuren starker Säure auf Neobietinsäure (S. 433) (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70, 336). — Abietinsäure-Präparate wurden isoliert¹⁾: aus amerikanischem Kolophonium (von *Pinus palustris* Mill.; vgl. C. WEHMER, *Die Pflanzenstoffe*, 2. Aufl. Bd. I [Jena 1929], S. 20) durch Digerieren

¹⁾ Die thermische Umlagerung der nativen Harzsäuren in Abietinsäure erfolgt optimal bei ca. 250°; hierdurch ist zu erklären, daß ältere Kolophoniumsorten, bei deren Herstellung höher erhitzt wurde (s.o.), beim Umkrystallisieren höhere Ausbeuten an Abietinsäure ergaben als neuere Handelsprodukte (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 664).

mit 70–80%igem Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 90–92%igem Alkohol (MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 127; *J. pr.* [1] 86 [1862], 111; FLÜCKIGER, *J. pr.* [1] 101 [1867], 239; ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 325; vgl. M., A. 129 [1864], 101; *J. pr.* [1] 92 [1864], 7; vgl. a. PERRENOUD, *Ch. Z.* 9 [1885], 1590) oder aus Aceton (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 663). Aus amerikanischem Kolophonium durch Kochen mit 98%iger Essigsäure (STEELE, *Am. Soc.* 44, 1333; vgl. RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 665), durch längere Einw. von Eisessig und nachfolgende Krystallisation aus Eisessig, Methanol und Alkohol (KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* 35, 151; *C.* 1919 III, 262), durch Sättigen alkoh. Lösungen mit Chlorwasserstoff (FLÜCKIGER, *J. pr.* [1] 101 [1867], 240; vgl. MACH, *M.* 14 [1893], 191; SCHULZ, *Ch. Z.* 41, 666; RU., MEYER, *Helv.* 5, 341), durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (LEVY, *B.* 62, 2498). Aus deutschem Kolophonium bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton (FONROBERT, PALLAUF, *Farben-Ztg.* 31, 1848; *C.* 1926 II, 199), aus Aceton und Petroläther oder besser aus Aceton und Malonester (NAGEL, *Ch. Umschau Fette* 36, 34; *C.* 1929 I, 1335). Aus amerikanischem Kolophonium beim Destillieren im Vakuum und Krystallisieren aus Benzin (SCHORGER, *Am. Soc.* 45, 1339). Durch Destillation von Kolophonium verschiedener Herkunft im Hochvakuum (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 328; RU., SCHINZ, *Helv.* 6, 666; vgl. EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* 85 [1904], 1243; LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739; SUREDA Y BLANES, *An. Soc. españ.* 13 [1915], 177) oder mit überhitztem Wasserdampf (JOHANSSON, *Ark. Kemi* 6, Nr. 19, S. 3; *C.* 1918 II, 1028; WISLICENUS, *Z. ang. Ch.* 40, 1502; 41, 234; vgl. LEVY, *Z. ang. Ch.* 41, 233; vgl. a. EA., B., *Soc.* 85, 1244) und folgende Krystallisation. Aus dem Kolophonium der Rottanne durch Extraktion mit Petroläther, Destillation des Extrakts unter 20 mm Druck und Umkrystallisieren aus Petroläther und aus Eisessig (KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] 73 [1906], 347; KÖ., *J. pr.* [2] 85 [1912], 535). Aus Kiefernkolophonium und aus Harzsäuren des Kiefernharzes durch Erwärmen mit Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 415; vgl. SUZUKI, *C.* 1925 I, 2383). Durch Kochen von Kolophonium aus verschiedenen Kiefernharzen mit wäflrig-alkoholischer Salzsäure (DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] 35, 398; DU., DESALBRES, BERNETTE, *Bl.* [4] 39, 490; ROUIN, *C.* 1928 II, 2015). Isolierung aus den Harzen der Rottanne und der Lärche: MALY, A. 129, 101, 102; *J. pr.* [1] 92, 8; aus Stammharz von Pinus Strobus und von Picea excelsa und aus Wurzelharz von Pinus silvestris: PERRENOUD, *Ch. Z.* 9 [1885], 1591; aus dem Harz von Pinus insularis Endl.: BROOKS, *Philippine J. Sci.* [A] 5, 229; *C.* 1910 II, 1054; aus dem „Harzöl“ des amerikanischen Kolophoniums: KELBE, B. 13 [1880], 888; TSCHIRCH, WOLFF, *Ar.* 245 [1907], 1; SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 667; vgl. BALÁŠ, *C.* 1929 I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 409; *C.* 1929 II, 2183. Über Abietinsäure-Präparate aus den Harzen von Pinus palustris Mill. und von Abies sibirica Lebed. vgl. TSCHIRCH, KORITSCHONER, *Ar.* 240 [1902], 568, 584.

Über Vorkommen eines Abietinsäureesters (?) in Fichtennadeln vgl. KAUFMANN, FRIEDBACH, *B.* 55, 1516.

Reinigung durch Umkrystallisieren aus Aceton: SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 666; aus Alkohol unter Zusatz von Eisessig: ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 325; aus Alkohol unter Zusatz von Hydrochinon: DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] 35, 398. Reinigung über das Salz $NaC_{20}H_{30}O_2$: LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740; LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 416; LEVY, D.R.P. 221889; *C.* 1910 I, 1906; *Frdl.* 10, 94; *B.* 61, 617; 62, 2498; über das Salz $NaC_{20}H_{30}O_2 + 3C_{20}H_{30}O_2$: DUPONT, DESALBRES, *Bl. Inst. Pin* 1926, 352; DU., DES., BERNETTE, *Bl.* [4] 39, 488; KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2898; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56 [1934], 1936; über Salze organischer Basen: BALÁŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 7 [1927], 320; *C.* 1929 I, 2531; PALKIN, HARRIS; HA., SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335; BARDYSCHEW, *Chem. Abstr.* 39 [1945], 4616.

Physikalische Eigenschaften.

Dreieckige Plättchen (aus Alkohol). Monoklin spheonoidisch (GROTH, WESTERGARD, *B.* 39 [1906], 3043; DUFFOUR, *C. r.* 175, 111; *Bl.* [4] 35, 1241; MERWIN, *Am. Soc.* 44, 1335; WIDMER, *Helv.* 6, 671; *Z. Kr.* 61, 549; vgl. GRABER, *M.* 15 [1894], 629; MACH, *M.* 15, 630). Mikroaufnahmen von Abietinsäure-Krystallen: ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 326; WISLICENUS, *Z. ang. Ch.* 40, 1504; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die Harze, 3. Aufl., Bd. I [Berlin 1933], S. 100. Die durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigte Abietinsäure (SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 666) weist die Zusammensetzung eines Hydrats $4C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$ auf (DUPONT, DUBOURG, ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1927, 97; *C.* 1928 II, 1434; *Chim. et Ind.* 19 [1928], 270 [= 166 D]; D., D., ROUIN, *Chim. et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 550; ROUIN, *C.* 1928 II, 2722; *Bl. Inst. Pin* 1929, 133; D., D., ROUIN, *C.* 1937 I, 4109). An Präparaten, die als reine Abietinsäure anzusehen sind, wurde z. B. gefunden: F: 171–172°; $[\alpha]_D^{25}$: –104,2° (Alkohol; c = 10) (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 416, 418); F: 172–173°; $[\alpha]_{578}$: –106°; $[\alpha]_{546}$: –122,8° (Alkohol) (DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] 35, 398–401); F: 170–171°; $[\alpha]_D^{25}$: –98,5° (Alkohol) (LEVY, *B.* 62, 2499); F: 171–177°; $[\alpha]_D$: –104°; $[\alpha]_{578}$: –110,5° (Alkohol; c = 1) (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56, 1937); F: 174–175°; $[\alpha]_D^{25}$: –115,6° (Alkohol) (BARDYSCHEW, *Chem. Abstr.* 39 [1945], 4616); F: 172–175°; $[\alpha]_D$: –106° (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335); $[\alpha]_D$: –103,5°

(Äther; $c = 10$), -103° (Dioxan; $c = 10$), $-81,0^\circ$ (Eisessig; $c = 5$), -70° bis -79° (Cyclohexan; $c = 10$), $-12,5^\circ$ (Benzol; $c = 10$) (SANDERMANN, *B.* 75 [1942], 177). — $K_{p,6}$: 248–250°; $K_{p,13}$: 255–258° (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739); $K_{p,0,3}$: ca. 205° (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 840). Absorptionsspektrum in Alkohol: KRAFT, *A.* 520 [1935], 138; SANDERMANN, *B.* 74 [1941], 160; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18, 1740). Lösungen in warmem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak erstarren beim Abkühlen gallertartig (VESTERBERG, *B.* 38 [1905], 4126; KÖHLER, *J. pr.* [2] 85, 561; vgl. MALY, *A.* 129, 96; *J. pr.* [2] 86, 111). Einfluß von Abietinsäure auf die optischen Eigenschaften krystallinisch-flüssiger Schmelzen: VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* 85 [1913], 697; LEHMANN, *Ann. Phys.* [4] 52 [1917], 744.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Thermische Umlagerung und Zersetzung; Dehydrierung. Abietinsäure wird beim Erhitzen auf 300° im Kohlendioxyd-Strom (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 338; RU., SCHINZ, *Helv.* 6, 836, 841), auf 190 – 200° unter 20 mm Druck (ROUTIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 225; *C.* 1928 II, 2722) oder auf 250° unter Luftabschluß (DUPONT, DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* 1928, 181; *Chim. et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 553; *C.* 1928 II, 1434) teils in Neoabietinsäure (s. S. 433) umgelagert (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 336, 338), teils unter Bildung wechselnd zusammengesetzter Gemische aus Dehydroabietinsäure $C_{20}H_{28}O_2$ (S. 448), Oxytetrahydroabietinsäurelacton $C_{20}H_{30}O_3$ (Syst. Nr. 2462) und wenig Tetrahydroabietinsäure („Pyroabietinsäuren“) ¹⁾ disproportioniert (vgl. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 165; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 59 [1937], 1593; 60, 921, 2621; 61 [1939], 247; RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 21 [1938], 591), teils unter Bildung von 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-dekahydrophenanthren $C_{18}H_{26}$ (Abieten; E II 5, 404), 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-x-oktahydro-phenanthren $C_{18}H_{28}$ (Abietin; E II 5, 429) und gasförmigen Produkten zersetzt. Abieten bildet sich auch beim Erhitzen mit etwas Eisenfeilspänen oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 210 – 220° (EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* 85 [1904], 1244, 1246; vgl. EMMERLING, *B.* 12 [1879], 1444). Beim Verschmelzen von Abietinsäure mit Zinkchlorid erhält man x-Oktahydro-reten (E II 5, 428) und andere Produkte (ROUTIN, *Bl. Inst. Pin* 1929, 251; *C.* 1929 II, 2775; vgl. EMM., *B.* 12, 1443). Abietinsäure liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 260 – 270° und 20 mm Druck 8–10% (VESTERBERG, *B.* 36 [1903], 4201; LEVY, *Z. anorg. Ch.* 81 [1913], 149), mit Selen bei 280 – 340° ca. 56% (DIELS, KARSTENS, *B.* 60, 2324), mit Palladium-Tierkohle bei 300 – 330° 90% der berechneten Menge Reten (RUZICKA, WALDMANN, *Helv.* 16 [1933], 844, 847). Dehydrierung durch Erhitzen mit Nickel-Bimsstein: V., *A.* 440, 310; durch Destillation mit aktiver Kohle: TSUKAMOTO, *C.* 1929 I, 1101. Zersetzung beim Erhitzen mit Phosphorsäure: MELAMID, ROSENTHAL, *Z. ang. Ch.* 36, 335.

Oxydation. Abietinsäure, die in Gegenwart von Sauerstoff mit ultravioletttem Licht bestrahlt wurde, schwärzt die photographische Platte (HAMANO, *Bio. Z.* 163, 441; vgl. RUSSELL, *Pr. roy. Soc.* [B] 80, 381; *C.* 1908 II, 1846).

Abietinsäure nimmt beim Aufbewahren an der Luft unter Bildung eines in Petroläther unlöslichen Produkts Sauerstoff auf (MALY, *A.* 161 [1872], 117; FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1203, 1222, 1227; 17 [1904], 239; 20 [1907], 356; SHAW, SEBRELL, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 612; DUPONT, DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* 1928, 205; *C.* 1928 II, 2355; vgl. KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* 38 [1922], 221; *C.* 1923 I, 194). Die Reaktion verläuft bis zur Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff mit zunehmender Geschwindigkeit und kommt nach Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff zum Stillstand (DU., LÉVY, *C. r.* 189, 765; *Bl.* [4] 47, 60; *Chim. et Ind.* 23 [1930], Sonder-Nr., S. 493); sie wird durch Phenole verzögert, durch Metalle, besonders Kobalt, beschleunigt (DU., L., *C. r.* 189, 920, 921; *Bl.* [4] 47, 149, 942; DU., ALLARD, *Chim. et Ind.* 27 [1932], Sonder-Nr., S. 667, 673). Über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme vgl. DU., L., ALLARD, *C. r.* 190 [1930], 1302; DU., A., *C. r.* 190, 1419; *Bl.* [4] 47, 1216; *Chim. et Ind.* 27 [1932], Sonder-Nr., S. 661. Ozonisierung von Abietinsäure: RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 330; RU., M., PFEIFFER, *Helv.* 8, 642, 647.

Abietinsäure liefert bei vorsichtiger Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0° 7.8-Dioxy-7.8-dihydro-abietinsäure (Syst. Nr. 1109), γ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (Syst. Nr. 1161) und Isobuttersäure (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 6, 1100; RU., M., PFEIFFER, *Helv.* 8, 639; RU., STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 575; 23 [1940], 334, 337; St., *C.* 1939 I, 4773; vgl. LEVY, *B.* 42 [1909], 4305; 61, 618; ROUTIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 197; *C.* 1928 II, 2555). Bei energischer Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (12–24 Atome Sauerstoff auf 1 Mol

¹⁾ Produkte ähnlicher Zusammensetzung haben auch in der von FONROBERT, PALLAUF (*Farben-Ztg.* 31, 1848; *C.* 1926 II, 199; vgl. EMMERLING, *B.* 12 [1879], 1443; ENDEMANN, *Am.* 33 [1905], 524) durch Erhitzen von Abietinsäure mit Acetanhydrid erhaltenen, als Abietinsäureanhydrid angesehenen Substanz vorgelegen (DUPONT, DUBOURG, ROURIS, *Chim. et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 549; *C.* 1928 II, 1434).

Abietinsäure) erhält man 1,3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) und 1,3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) (Ru., Mitarb., *Helv.* 14 [1931], 547, 554). Über weitere Produkte der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung vgl. Ru., M., Pr., *Helv.* 8, 643; Ru., WALDMANN, *Helv.* 16 [1933], 845; SCHULZ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 9, 548; C. 1938 I, 2959; EMMERLING, B. 12 [1879], 1445; MACH, M. 15 [1894], 637; FAHRION, Z. ang. Ch. 14 [1901], 1230; FREJKA, BALÁŠ, C. 1925 II, 1353; ROUIN, C. 1928 II, 2555. Zur Einw. von Permanganat in saurer Lösung vgl. ENDEMANN, Am. 33 [1905], 525; C. 1905 II, 251. Abietinsäure liefert beim Kochen mit Braunstein und 57%iger Schwefelsäure Trimellitsäure, Pyromellitsäure und Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (Ru., SCHINZ, M., *Helv.* 6, 1083, 1094). Beim Kochen mit Chromsäuregemisch erhält man Essigsäure und geringe Mengen Trimellitsäure (EMMERLING, B. 12 [1879], 1445; vgl. RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* 8, 635). Bei längerem Erwärmen von Abietinsäure mit anfänglich verdünnter (D: 1,18), später konzentrierter Salpetersäure oder mit Gemischen aus konzentrierter und rauchender Salpetersäure entstehen 1,3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2), 1,3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) und geringe Mengen 2,2-Dinitro-propan (LEVY, B. 62, 2499; vgl. L., Z. anorg. Ch. 81 [1913], 151); die Angabe von RUZICKA, PFEIFFER (*Helv.* 8, 636), wonach bei dieser Reaktion Trimellitsäure entsteht, konnte LEVY nicht bestätigen. Nitrierung s. unten. Über Geschwindigkeit der Oxydation von Abietinsäure durch Benzopersäure vgl. RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, R. 47, 368. Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung: MACH, M. 15 [1894], 639; VESTERBERG, B. 40 [1907], 121. Beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig entsteht eine Säure $C_{20}H_{30}O_4$ (Nadeln; F: 198–200°; $[\alpha]_D^{20}$: +29,8° in Alkohol) (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1930, 155; C. 1931 I, 3464; vgl. SCHULZ, LANDA, *Bl.* [4] 81, 1353; C. 1929 I, 2303).

Reduktion. Bei der Hydrierung von Abietinsäure (F: 158°; $[\alpha]_D^{20}$: –69° in Alkohol) in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol wurde eine Dihydroabietinsäure vom Schmelzpunkt 167–168° (S. 374) erhalten; bei der Hydrierung in Diisoamyläther bei 80° entsteht ein Gemisch, das neben viel Tetrahydroabietinsäuren wenig Dihydroabietinsäuren enthält; hydriert man Abietinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester bei Zimmertemperatur und anschließend in Eisessig bei 60°, so erhält man Tetrahydroabietinsäure vom Schmelzpunkt 167–169° (S. 71); Hydrierung in Eisessig bei ca. 80° ergibt ein unscharf schmelzendes Gemisch von Tetrahydroabietinsäuren (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 324, 331, 334, 335; vgl. SUREDA Y BLANES, *An. Soc. españ.* 18 [1915], 179; *Soc.* 108 [1915], 493; MADINAVEITIA, *An. Soc. españ.* 20 [1922], 186; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 288; JOHANSSON, *Ark. Kemi* 6, Nr. 19, S. 6; C. 1918 II, 1028). Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure: LIEBERMANN, B. 17 [1884], 1885; HALLER, B. 18 [1885], 2167. Abietinsäure wird durch Natriumamalgam nicht verändert (LEVY, B. 40 [1907], 3659). Bei der Destillation eines Abietinsäure-Präparats mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhielt CIAMICIAN (B. 11 [1878], 269) Toluol, 1-Methyl-3-äthyl-benzol, Naphthalin, 2-Methyl-naphthalin(?) und andere Kohlenwasserstoffe.

Weitere Umsetzungen. Abietinsäure addiert Chlorwasserstoff in Eisessig bei –10° unter Bildung von Abietinsäuredihydrochlorid (S. 71) (LEVY, B. 64 [1931], 2442; vgl. RAO, SIMONSEN, *Indian Forest Rec.* 11 [1925], 211; *Chem. Abstr.* 19, 2387) und reagiert analog mit Bromwasserstoff in Eisessig bei Zimmertemperatur (LEVY, Z. anorg. Ch. 81 [1913], 148; B. 64, 2442; RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 344; ROUIN, C. 1928 II, 2015; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 603). Umlagerung eines bei 158° schmelzenden Abietinsäure-Präparats durch Chlorwasserstoff in Eisessig bei Wasserbadtemperatur: Ru., M., *Helv.* 5, 342. Über Einw. von Chlor auf „Abietinsäure“ vgl. MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 130; J. pr. [1] 86 [1862], 116. Einw. von Brom in Chloroform: ENDEMANN, C. 1908 I, 1861. Abietinsäure gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in Benzol ein Nitrosit (S. 430) und mit Äthylnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig ein Nitrosochlorid (S. 430), mit Isoamylnitrit und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig ein Nitrosat (S. 430) (ASCHAN, B. 55, 2957). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Abietinsäure in siedendem Alkohol oder in Eisessig erhält man eine Verbindung $C_{20}H_{30}O_6N_2$ (S. 430) und gelbe amorphe, stickstoffhaltige Produkte (DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* 1927, 241; 1929, 138; C. 1928 I, 341; GOLDBLATT, LOWY, BURNETT, *Am. Soc.* 52 [1930], 2133). Eine von JOHANSSON (*Ark. Kemi* 6, Nr. 19, S. 13; C. 1918 II, 1028; vgl. a. VIRTANEN, A. 424, 186) beschriebene Dinitroabietinsäure $C_{20}H_{30}O_6N_4$ konnte von DUBOURG (*Bl. Inst. Pin* 1927, 241; C. 1928 I, 342) nicht wieder erhalten werden; dagegen erhielt DUBOURG beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in Tetrachlorkohlenstoff eine Trinitroabietinsäure (?) $C_{20}H_{30}O_9N_3$ (Krystalle; F: 177–178°; $[\alpha]_{578}^{20}$: –95°; $[\alpha]_{546}^{20}$: –125°), mit rauchender Salpetersäure ein gelbes explosives Polynitroderivat. Oxydation durch Salpetersäure und durch Quecksilber(II)-acetat s. oben. Abietinsäure gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid und Vakuumdestillation des entstandenen Chlorids Abietin (H 5, 528; E II 5, 429) (LEVY, B. 39 [1906], 3045). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, M. 52, 326. Einw. von Acetanhydrid s. S. 427 Anm.

¹⁾ Nach FIESER, CAMPBELL (*Am. Soc.* 60 [1938], 165) war diese Verbindung 6,8-Dinitro-dehydroabietinsäure (S. 448) und aus beigemengter Dehydroabietinsäure entstanden.

Übergang in den Harn bei Menschen und Kaninchen: MALY, A. 129 [1864], 102; *J. pr.* [1] 92 [1864], 8. Wirkung auf das Wachstum von Hefen und Milchsäurebakterien: EFFRONT, C. r. 186 [1903], 1556; C. 1905 II, 1377.

Analytisches.

Lösungen von Abietinsäure (F: 158°; $[\alpha]_D^{25}$: —75,5° in Alkohol) geben mit Acetanhydrid und 95%iger Schwefelsäure je nach der Konzentration der Lösung rötlichviolette bis blaue Färbungen, die über violette, grüne oder blaue Zwischentöne in Braun übergehen (LA LANDE, *Am. Soc.* 55 [1933], 1536; vgl. LIEBERMANN, B. 17 [1884], 1885; ASCHAN, B. 55, 2958 Anm.); die Reaktion ist nicht spezifisch (EMDE, *Cellulosech.* 16 [1935], 17). Acetanhydrid läßt sich auch durch andere Säureanhydride ersetzen; bei Anwendung von Säurechloriden, besonders Benzoylchlorid, erhält man grünlichbraune, über Blau und Violett in Braun oder Rötlichbraun übergehende Färbungen (LA L.). Über Farbreaktionen von Abietinsäure-Präparaten vgl. ferner MALY, *J. pr.* [1] 86 [1862], 117; MACH, M. 15 [1894], 632; NEUBERG, RAUCHWERGER, C. 1904 II, 1434; ASCHAN, EKHOLM, C. 1919 I, 285; STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* 67, 462; WHITBY, *Biochem. J.* 17, 7 Anm. 1. — Bestimmung auf Grund der Bildung von Quecksilber(I)-acetat bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat in essigsaurer Lösung: SCHULZ, LANDA, *Bl.* [4] 31, 1353. Jodzahl von Abietinsäure (F: 165°) nach WJTS: 181,9, nach HÜBL: 119,4 (FRICKE, *Allg. Öl- u. Fett-Ztg.* 24 [1927], 45); zur Bestimmung der Jodzahl vgl. a. FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1208, 1227; MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* 15, 322, 329; MARGOSCHES, FUCHS, B. 60, 991; M., F., RUZICKA, C. 1928 I, 2884; 1929 I, 2978.

Salze der Abietinsäure.

Löslichkeit verschiedener Salze in organischen Lösungsmitteln: ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 333. — Ältere Angaben über Salze der Abietinsäure: SIEWERT, *Ztschr. f. d. ges. Naturwiss.* 14 [1859], 330; *J.* 1859, 510; MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 125; *J. pr.* [1] 86 [1862], 112; 92 [1864], 5; A. 129 [1864], 99.

Saures Ammoniumsalz $\text{NH}_4\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° bis 165° (DUPONT, DUBOURG, ROURIS, *Chim. et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 551; C. 1928 II, 1434). Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther (MACH, M. 15 [1894], 635). — Neutrales Ammoniumsalz $\text{NH}_4\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. Prismen. F: 121—122° (DUP., DUB., R.). $[\alpha]_{578}$: —90° (Alkohol) (DUP., DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 493). Zieht an der Luft schnell Wasser an und wird gallertartig (DUP., DUB., R.). — Saures Natriumsalz $\text{NaC}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2 + 3\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. Nadeln (aus Wasser). Brechungsindices der Krystalle: KEENAN, *Am. Soc.* 56 [1934], 1936. F: 170—175° (DUP., DES., BERNETTE, *Bl.* [4] 39, 488), 177° (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2900), 205—208° (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56, 1936). $[\alpha]_{578}$: —80° (Wasser; c = 2,5) (DUP., DES., B.); $[\alpha]_D$: —97°; $[\alpha]_{578}$: —102,5° (Alkohol; c = 1) (P., H.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (DUP., DES., B.). — Neutrales Natriumsalz $\text{NaC}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. B. Aus Abietinsäure beim Behandeln mit Natrium-methylat- oder Natriumäthylat-Lösung (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740; D.R.P. 221889; C. 1910 I, 1906; *Frdl.* 10, 94; B. 61, 618; 62, 2499; vgl. LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 416). Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther (LEVY). — Ultramikroskopische Untersuchungen an wäßr. Lösungen des Natriumsalzes: DARKE, McBAIN, SALMON, *Pr. roy. Soc. [A]* 98, 403; C. 1922 II, 159. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes für verschiedene organische Verbindungen: TAMBA, *Bio. Z.* 145, 421. — Saures Kaliumsalz $\text{KC}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2 + 3\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. Nadeln. F: 180° (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 493), 183° (MACH, M. 14 [1893], 199). In organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol, und in Wasser leichter löslich als das Natriumsalz (DUP., DES.). $[\alpha]_{578}$: —90° (Alkohol) (DUP., DES.). — Neutrales Kaliumsalz $\text{KC}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. B. Beim Kochen von Abietinsäure mit Kaliumcarbonat in Alkohol + Äther (MACH, M. 15 [1894], 633). Aus Abietinsäure und Kaliumäthylat in Alkohol (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81, 417). Nadeln (aus Alkohol) (L.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.).

Kupfersalz. Hellblaues Pulver (ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 333; vgl. SIEWERT, *Ztschr. f. d. ges. Naturwiss.* 14 [1859], 335); grünes Pulver (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 494). Sehr leicht löslich in Äther, spurenweise löslich in Methanol, unlöslich in überschüssigem Ammoniak (COHN, *Ch. Z.* 40 [1916], 791); Löslichkeit und Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln: GATES, *J. phys. Chem.* 15 [1911], 99. — Silbersalz $\text{AgC}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. Farbloses amorphes Pulver. Zersetzt sich rasch am Licht (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740).

Saures Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. Pulver. F: ca. 190° (Zers.) (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 494). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — Neutrales Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2)_2$. Löslich in Äther (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740). — Saures Strontiumsalz $\text{Sr}(\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$. Pulver. F: 155° (DUP., DES.). Löslich in heißem Alkohol und in kaltem Benzol. — Neutrales Bariumsalz $\text{Ba}(\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2)_2$. Zersetzt sich bei ca. 200° (DUP., DES.). Unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol. — Zinksalz $\text{Zn}(\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2)_2$.

F: 190° (DUP., DES.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol. — Cer(III)-salz. Vgl. darüber MORRELL, *Soc.* 113 [1918], 120. — Bleisalz $Pb(C_{20}H_{30}O_2)_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 150° (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 494). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol (DUP., DES.). Leicht oxydierbar (DUP., DES.). Färbt sich bei längerem Aufbewahren am Licht hellgelb (STEELE, *Am. Soc.* 44, 1338).

Mangansalz $Mn(C_{20}H_{30}O_2)_2$. Blaßrosa Pulver (ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 333; STEELE, *Am. Soc.* 44, 1338). Löslich in Benzol. — Kobaltsalz $Co(C_{20}H_{30}O_2)_2$. Graublaues Pulver (E., *Am. Soc.* 36, 333). Löslich in Benzol. Färbt sich an der Luft schmutziggrau (St., *Am. Soc.* 44, 1338). — Nickelsalz $Ni(C_{20}H_{30}O_2)_2$. Hellgrünes Pulver (E., *Am. Soc.* 36, 333). Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 494; St., *Am. Soc.* 44, 1338).

Salz des Methylamins. Nadeln (aus Benzol). F: 110° (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 493). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Salz des Äthylamins $C_2H_5N + C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln. F: 102° (DUP., DES., *Bl.* [4] 39, 494). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. $[\alpha]_{578}^D$: —95,7°. — Salz des Dipropylamins $C_3H_7N + C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln (aus Aceton oder Alkohol + Aceton). F: 160° (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 337; C. 1929 I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 407; C. 1929 II, 2183), 160—162° (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56 [1934], 1936). $[\alpha]_D$: —63,5°; $[\alpha]_{578}^D$: —67,5° (Alkohol; c = 1) (P., H.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). — Salz des Butylamins. Tafeln. F: 164—169° (Zers.) (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56, 1936). $[\alpha]_D$: —72,7° (Alkohol; c = 1). — Salz des Dibutylamins. F: 158° bis 161° (P., H.). $[\alpha]_D$: —69,3° (Alkohol; c = 1). — Salz des Di-n-amylamins. Prismen. Rhombisch(?) (KEENAN, *Am. Soc.* 56, 1937). F: 141—142° (P., H.). $[\alpha]_D$: —74,5° (Alkohol; c = 1). — Salz des Di-d-amylamins $C_{10}H_{23}N + C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln (aus Aceton oder Alkohol + Aceton). F: 133° (B.; B., HAZ.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$: —17,1° (Alkohol; p = 1). — Salz des Diisoamylamins. Prismen. Krystallographisches: KEENAN. F: 139—141° (P., H.). $[\alpha]_D$: —62,4° (Alkohol; c = 1). — Piperidinsalz. F: 114° (B.; B., HAZ.). — Cinchonidinsalz. F: 178° (B.; B., HAZ.). — Chinidinsalz. F: 198° (B.; B., HAZ.). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). Krystallographisches: KEENAN. F: 185° bis 187° (P., H.), 180° (B.; B., HAZ.). $[\alpha]_D$: —140,3° (Alkohol; c = 1) (P., H.).

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Abietinsäure.

Abietinsäure-nitrosit $C_{20}H_{30}O_5N_2$. B. Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf in Benzol gelöste Abietinsäure (ASCHAN, *B.* 55, 2957; vgl. a. KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* 35 [1911], 152). — Schwach grünliches Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther); zersetzt sich von 76° an (A.). Farbreaktionen: A., *B.* 55, 2958.

Abietinsäure-nitrosat $C_{20}H_{30}O_5N_2$. B. Beim Behandeln von Abietinsäure mit Isoamylnitrit und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ASCHAN, *B.* 55, 2957). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich von 72° an. — Farbreaktionen: A., *B.* 55, 2958.

Abietinsäure-nitrosochlorid $C_{20}H_{30}O_3NCl$. B. Durch Einw. von Äthylnitrit und konz. Salzsäure auf Abietinsäure in Eisessig (ASCHAN, *B.* 55, 2956). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 139—140°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heißem Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. — Farbreaktionen: A., *B.* 55, 2958.

Verbindung $C_{19}H_{26}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{18}H_{25} \cdot CO_2H$. B. Neben anderen Produkten durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Abietinsäure in siedendem Alkohol oder in Eisessig (DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* 1927, 241; 1929, 138; C. 1928 I, 341; GOLDBLATT, LOWY, BURNETT, *Am. Soc.* 52 [1930], 2133). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—165° (D.), 171,2—171,4° (G., L., B.); der Schmelzpunkt hängt von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab (G., L., B.). $[\alpha]_D^{20}$: —118° (Alkohol; p = 0,6) (G., L., B.); $[\alpha]_{578}^D$: —115,2°; $[\alpha]_{546}^D$: —135,9° (Alkohol) (D.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig eine Verbindung $C_{19}H_{26}O_6N_2$ (F: 226—228°) (D.; vgl. G., L., B.). Bei weiterer Einw. von rauchender Salpetersäure erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{17}O_6N_3$ (Krystalle aus Alkohol; F: 156—158°; $[\alpha]_{578}^D$: —136,2°; $[\alpha]_{546}^D$: —157,4° in Alkohol) (D.). Die Verbindung $C_{19}H_{26}O_6N_2$ gibt einen Methylester $C_{20}H_{28}O_6N_2$ (F: 135° bis 138°) (D.) und einen Äthylester $C_{21}H_{30}O_6N_2$ (F: 157,5—157,8°) (G., L., B.). — Über die Salze $NH_4C_{19}H_{25}O_6N_2$, $NaC_{19}H_{25}O_6N_2$, $KC_{19}H_{25}O_6N_2$, $Mg(C_{19}H_{25}O_6N_2)_2$ und $Zn(C_{19}H_{25}O_6N_2)_2$ vgl. DUBOURG.

Pyroabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ s. S. 427.

Säure $C_{28}H_{30}O_4$ s. S. 428.

Funktionelle Derivate der Abietinsäure.

Abietinsäure-methylester $C_{21}H_{32}O_6 = C_{19}H_{26} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Für verschiedene Präparate wird angegeben: Kp_{16} : 225—226°; D_4^{20} : 1,050; n_D^{20} : 1,5344 (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). Kp_{13} : 220—221° (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1741), 243—245° (SCHULZ, *Ch. Z.* 41

[1917], 667). $K_{p_{0,5}}$: ca. 170°; D_4^{20} : 1,049; n_D^{20} : 1,5352 (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 330). $K_{p_{0,2}}$: 167° bis 169°; D_4^{20} : 1,0370; n_D^{20} : 1,5263 (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8, 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645). — Über Oxydation mit Permanganat vgl. RUZICKA, MEYER, PFEIFFER, *Helv.* 8, 639, 646. Bei energischer Ozonisierung in Eisessig wurde 1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) (Syst. Nr. 1005) isoliert (R., M., *Fr.*, *Helv.* 8, 649). Wird beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 120° zu Abietinol (E II 6, 555) reduziert (R., M., *Helv.* 5, 588; R., SCHINZ, M., *Helv.* 6, 1088). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180–250° Reten (R., M., *Helv.* 5, 587). — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 210, 231; I. MELLAN, *Industrial Solvents* [New York 1939], S. 385.

Abietinsäure-äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbliches, fast geruchloses, zähes Öl, das bei –45° zu einer halbkristallinen Masse erstarrt (JOHNSTON, *Ind. eng. Chem.* 21 [1929], 688). $K_{p_{17,5}}$: 236–238° (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1741). K_{p_4} : 204–207°; D_4^{20} : 1,032; n_D^{20} : 1,5265 (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). $K_{p_{0,5}}$: 176–178°; D_4^{20} : 1,031; n_D^{20} : 1,5248 (RUZICKA, SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1088). $K_{p_{0,2}}$: 170–174°; D_4^{20} : 1,0223; n_D^{20} : 1,5250 (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8, 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645). Viscosität bei 25°: J. — Sehr beständig gegen Alkalien (J.). Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 120° Abietinol (E II 6, 555) (R., SCH., M., *Helv.* 6, 1088). — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 209; I. MELLAN, *Industrial Solvents* [New York 1939], S. 29, 385; H. GNAMM, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 398.

Abietinsäure-propylester $C_{23}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von abietinsäurem Natrium mit p-Toluolsulfonsäure-propylester in Wasser (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Hellgelbes Öl. K_{p_4} : 237–240°. D_4^{20} : 1,015. n_D^{20} : 1,5229.

Abietinsäure-isopropylester $C_{23}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — K_{p_4} : 214–217°. D_4^{20} : 1,010. n_D^{20} : 1,5200.

Abietinsäure-butylester $C_{24}H_{38}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — K_{p_3} : 247–250°. D_4^{20} : 1,014. n_D^{20} : 1,5192.

Abietinsäure-isobutylester $C_{24}H_{38}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — K_{p_4} : 222–225°. D_4^{20} : 1,008. n_D^{20} : 1,5171.

Abietinsäure-isoamylester $C_{25}H_{40}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$. B. Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — K_{p_4} : 254–257°. D_4^{20} : 1,001. n_D^{20} : 1,5165.

Abietinsäure-cetylesther $C_{36}H_{62}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Cetyljodid auf abietinsäures Natrium bei 150° (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902) oder auf abietinsäures Silber bei 140° (KAUFMANN, FRIEDEBACH, *B.* 55, 1517). — Gelbe wachsartige Masse. F: 40° (KAU., FR.), 42° (KE., L., FA.). Löslich in Benzol (KE., L., FA.).

Abietinsäure-allylester $C_{23}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. B. Analog dem Propylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — K_{p_5} : 282–285°. D_4^{20} : 1,024. n_D^{20} : 1,5242.

Abietinsäure-cyclohexylester $C_{26}H_{40}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. B. Bei der Einw. von Phosgen auf eine Mischung von gepulvertem Natrium-cyclohexylat und Natriumabietinat (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — K_{p_4} : 299–302°. D_4^{20} : 1,061. n_D^{20} : 1,535.

Abietinsäure-l-menthylester $C_{30}H_{48}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Analog dem Propylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Schmilzt unscharf bei 77–83°.

Abietinsäure-terpinylester $C_{30}H_{48}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — K_{p_2} : 310° (unter teilweiser Zersetzung). D_4^{20} : 1,082. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

Abietinsäure-bornylester $C_{30}H_{48}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — Schmilzt unscharf bei 75–80°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

Abietinsäure-phenylester $C_{26}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Amorph. K_{p_4} : 330–333°. D_4^{20} : 1,056. n_D^{20} : 1,5354.

Abietinsäure-m-tolyester $C_{27}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — K_{p_5} : 310–313°. D_4^{20} : 1,039.

Abietinsäure-benzylester $C_{27}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen einer Lösung von Abietinsäure und Benzylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff mit 40%iger Natronlauge (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — K_{p_4} : 294–297°; D_4^{20} : 1,036; n_D^{20} : 1,551 (K., L., F.). — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 209, 228; I. MELLAN, *Industrial Solvents* [New York 1939], S. 29, 385.

Abietinsäure- α -naphthylester $C_{30}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. B. Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — K_{p_2} : 290° (unter teilweiser Zersetzung). D_4^{20} : 1,116.

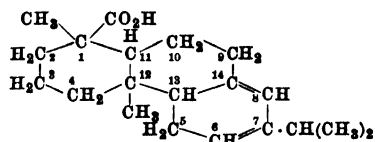
Glycerin-triäbietetinat, Abietinsäure-triglycerid $C_{83}H_{132}O_6 = C_{19}H_{29} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{19}H_{29})_2$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (WOLFF, *Farben-Ztg.* 81, 1573; C. 1926 I, 3577). — B. Beim Erhitzen von Kolophonium mit Glycerin; findet sich daher in den sog. Esterharzen (W.; FONROBERT, PALLAUF, *Farben-Ztg.* 81, 1848; C. 1926 II, 199). Bildung durch Erhitzen von abietinsäurem Blei mit Leinöl: W. — Nadeln (aus Essigester oder Aceton). F: 165—166° (W.); sintert bei 150° und ist bei 162° geschmolzen (F., P.). Löslich in den üblichen Lacklösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Isoamylalkohol, sehr schwer in Acetanhydrid, unlöslich in Alkohol (F., P.). — Sehr schwer verseifbar (W.). Gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine weinrote Färbung (W.; F., P.).

Abietinsäure-amid $C_{20}H_{31}ON = C_{19}H_{29} \cdot CO \cdot NH_2$. Vgl. darüber MACH, M. 15 [1894], 637.

2. 1.12 - Dimethyl - 7 - isopropyl - 1.2.3.4.5.9.10.11.12.13 - dekahydro - phenanthren-carbonsäure-(1), Lävopimarinsäure¹⁾, β -Pimarsäure, 1-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$,

s. nebenstehende Formel. Geschichtliches s. S. 424.

Zur Konstitution vgl. RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 7, 463; KRAFT, A. 520 [1935], 138; 524 [1936], 6; BACON, RU., *Chem. and Ind.* 14 [1936], 546; RU., BA., *Helv.* 20 [1937], 1542; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 162; RU., Mitarb., *Helv.* 21 [1938], 583; RU., KAUFMANN, *Helv.* 23 [1940], 1351; 24 [1941], 939, 1425; vgl. a. SANDERMANN, B. 74 [1941], 154; ARBUSOW, C. 1942 II, 893.



V. Im französischen Galipot (von *Pinus pinaster* Sol. = *P. maritima* Poir., Seestrandkiefer) (VESTERBERG, B. 19 [1886], 2167; 20 [1887], 3248). Im frischen „Winterharz“ der Rottanne (*Picea excelsa* Lk.) (KÖHLER, J. pr. [2] 85 [1912], 530, 544). Im Harz der Schwarzkiefer (*Pinus Laricio* Poir.) (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 121; C. 1928 II, 1222). Im Galipot von *Pinus palustris* Mill. (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3678). Über den Gehalt ursprünglicher Harze an Lävopimarinsäure bezogen auf die Gesamtsäuren vgl. DUPONT, C. r. 172, 1186; *Bl.* [4] 29, 727; RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* 6, 678 Anm. 3; SANDERMANN, B. 71 [1938], 2005; FLECK, PALKIN, *Ind. eng. Chem. Anal.* 14 [1942], 146; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335. — Isolierung aus Harzen durch Auflösen in siedendem Äther, Krystallisation aus 80%igem Alkohol und fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze aus Wasser: RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 7, 465; RU., BACON, *Helv.* 20 [1937], 1547; vgl. DUPONT, C. r. 172, 923; *Bl.* [4] 29, 718; RU., BAL., *Helv.* 6, 682; durch Umsetzung mit 2-Amino-2-methyl-propanol-(1) in Aceton und Zerlegung des entstandenen Salzes mit Borsäure: HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335, 338.

Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (BRÖGGER, B. 20 [1887], 3250; DUFFOUR, *Bl.* [4] 35, 1239). F: 148—151° (BALAŠ, Č. čsl. Lékár. 8 [1928], 7; RUZICKA, BA., VILIM, *Helv.* 7, 464), ca. 150—152° (Zers.) (DUPONT, C. r. 172, 925; *Bl.* [4] 29, 724; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3683). $[\alpha]_D^{25}$: —279,2° (absol. Alkohol; p = 2); $[\alpha]_D^{25}$: —266,6° (Chloroform; p = 5) (RU., BA., V.); $[\alpha]_D^{25}$: —281,7° (absol. Alkohol; p = 5) (RU., BA., V.); $[\alpha]_D^{25}$: —274,5° (absol. Alkohol; c = 2), —258,5° (Chloroform; c = 5) (PALKIN, HARRIS), —277,3° (Methanol; p = 4); —253,5° (Benzol; p = 4); —203,0° (Schwefelkohlenstoff; p = 4) (BA.); $[\alpha]_{578}^{25}$: —282,4°; $[\alpha]_{541}^{25}$: —329,6°; $[\alpha]_{435,8}^{25}$: —681,0° (Alkohol; p = 5) (DUPONT); $[\alpha]_{578}^{25}$: —290,7° (Alkohol; c = 2), —273° (Chloroform; c = 5) (P., H.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln; 1 Tl. Säure löst sich bei 15° in 10,8 Tln. Alkohol (VESTERBERG, B. 20 [1887], 3249). Ist in allen Lösungsmitteln beträchtlich leichter löslich als Dextropimarinsäure (V.).

Färbt sich im Sonnenlicht auch bei Abwesenheit von Sauerstoff rasch gelb (RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 7, 464) und nimmt an der Luft im Licht Sauerstoff auf (BA., Č. čsl. Lékár. 8 [1928], 7; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644; vgl. VESTERBERG, B. 20 [1887], 3249; KÖHLER, J. pr. [2] 85 [1912], 542). Lagert sich bei der Destillation unter 0,3 mm Druck (K., J. pr. [2] 85, 549), beim Kochen mit Alkohol (DUPONT, C. r. 172, 1373; *Bl.* [4] 29, 728; 35, 1229) oder Eisessig (RU., BA., V., *Helv.* 7, 469) oder bei der Einw. von kalter 1%iger Salzsäure (D.; vgl. HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 338 Anm. 23) in Abietinsäure um. Beim Erhitzen im Kohlendioxidstrom auf 300° erfolgt teils Umlagerung, teils Abspaltung von Kohlendioxid (RU., BA., V.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin neben anderen Dihydrosäuren eine bei 142—144° schmelzende Dihydrolävopimarinsäure (S. 375) (RU., BA., V.; vgl. PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3682), in Gegenwart von Platinoxyd in Essigester bei 50° ein Gemisch von Tetrahydrolävopimarinsäuren (RU., BA., V.). Gibt bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff „Abietinsäuredibromid“ (S. 375) (BA.). Liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 180—250° Reten (RU., BA., V.).

¹⁾ Von HASSELSTROM, BOGERT (*Am. Soc.* 57 [1935], 2118) auch als 1-sapietic acid bezeichnet.

Ammoniumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem verdünntem Ammoniak (VESTERBERG, B. 20 [1887], 3249, 3252). — Natriumsalz. Ist in Wasser (RUZICKA, BALÁŠ, VILIM, *Helv.* 47, 60) und Äther (VE.) leichter löslich als das Natriumsalz der Dextropimarsäure. Ein Gemisch beider Salze ist in Äther leicht löslich (VE.). — Bleisalz. Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther (VE.). — Salz des 2-Amino-2-methyl-propanols-(1). Krystalle (aus Methylacetat). $[\alpha]_D^{25}$: -218° (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70, 338).

Lävopimarsäure-methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz der Lävopimarsäure und Methyljodid in siedendem absolutem Äther (RUZICKA, BALÁŠ, VILIM, *Helv.* 7, 466; BALÁŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8 [1928], 27, 29; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Krystalle (aus Methanol oder Äther). F: 57° (RU., BA., V.), 64° (BA.). $Kp_{0,5}$: $166-169^\circ$ (RU., BA., V.). D_4^{25} : 1,0312; n_D^{25} : 1,5232 (RU., BA., V.); D_4^{25} : 1,0387; n_D^{25} : 1,5243 (BA.). $[\alpha]_D^{25}$: $-190,4^\circ$ (Alkohol; $p = 5$) (RU., BA., V.), $-233,5^\circ$ (Methanol; $p = 4,5$) (BA.).

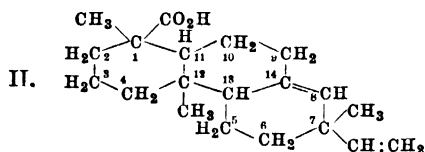
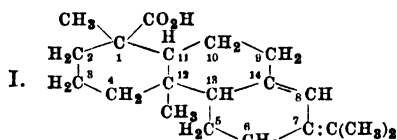
Lävopimarsäure-äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (RUZICKA, BALÁŠ, VILIM, *Helv.* 7, 466; BALÁŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8 [1928], 29; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Dickes Öl. $Kp_{0,5}$: $175-177^\circ$ (RU., BA., V.); $Kp_{0,5}$: $182-184^\circ$ (BA.). D_4^{25} : 1,0124; n_D^{25} : 1,5153 (RU., BA., V.). $[\alpha]_D^{25}$: $-170,9^\circ$ (Alkohol; $p = 6$) (RU., BA., V.).

Lävopimarsäure-isopropylester $C_{23}H_{36}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Methylester (BALÁŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8 [1928], 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Dickes Öl. $Kp_{0,5}$: $202-203^\circ$. L_4^{25} : 1,0242. n_D^{25} : 1,5239.

Lävopimarsäure-isoamylester $C_{25}H_{40}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. B. Analog dem Methylester (BALÁŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 8 [1928], 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Dickes Öl. $Kp_{0,3}$: 205° bis 206° . L_4^{25} : 1,0066. n_D^{25} : 1,5195.

3. 1.12 - Dimethyl - 7 - isopropyliden - 1.2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13 - dodekhydro-phenanthren-carbonsäure-(1), Neobietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 339. — V. Im ursprünglichen Harz und im Kolophonium von *Pinus palustris* Mill. (H., S., *Am. Soc.* 70, 336, 338, 339). — B. Neben anderen Produkten bei 20 Min. langem Erhitzen von Abietinsäure auf 300° im Kohlendioxid-Strom (H., S.). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: $167-169^\circ$. $[\alpha]_D^{25}$: $+159^\circ$ (Alkohol; $c = 1$). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: H., S., *Am. Soc.* 70, 337. — Lagert sich bei der Einw. geringer Mengen Mineralsäuren fast vollständig in Abietinsäure um (H., S., *Am. Soc.* 70, 336). — Salz des 2-Amino-2-methyl-propanols-(1). Krystalle (aus Aceton). $[\alpha]_D^{25}$: $+102^\circ$ (Alkohol; $c = 1$).

Methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure und Diazomethan in Äther (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70, 338). — Krystalle (aus Methanol). F: $61,5-62^\circ$.



4. 1.7.12 - Trimethyl - 7 - vinyl - 1.2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13 - dodekahydro-phenanthren-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt $218-219^\circ$, Dextropimarsäure, α -Pimarsäure, d-Pimarsäure¹⁾ $C_{20}H_{30}O_2$, Formel II. Geschichtliches s. S. 424. Zur Konstitution vgl. FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 62 [1940], 2044; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2081; vgl. a. RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 916, 1302; HAWORTH, *Soc.* 1932, 2727; RU., STERNBACH, *Helv.* 23 [1940], 124.

V. Im Galipot von *Pinus Pinaster* Sol. (= *P. maritima* Poir., Seestrandkiefer) (VESTERBERG, B. 18 [1885], 3331, 3332; vgl. CAILLIOT, *Bl.* [2] 21 [1874], 387) und im französischen Kolophonium (V., B. 38 [1905], 4127). Im Harz von *Pinus silvestris* L. (V., B. 38, 4130). Im Harz von *Pinus palustris* Mill. (BALÁŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 330; C. 1929 I, 2531; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3677), im amerikanischen Kolophonium (RIMBACH, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 6 [1896], 62) und im Harzöl aus amerikanischem Kolophonium (BA., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 409; C. 1929 II, 2183). Im Harz von *Pinus Laricio* Poir. (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 121; C. 1928 II, 1222). — Isolierung aus Galipot: VESTERBERG, B. 19 [1886], 2167; 38 [1905], 4128; Tschugajew, TEEARU, B. 46 [1913], 1770; DUPONT, *C. r.* 172, 924; *Bl.* [4]

¹⁾ Über die stereoisomere, optisch-inaktive Isodextropimarsäure (F: $162-164^\circ$) vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2079, 2081.

29, 720; RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* 6, 682; vgl. a. RU., BA., VILIM, *Helv.* 7, 465; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2079. Über das Natriumsalz gereinigte Präparate enthalten Dihydroabietinsäure und Lävopimarsäure (FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 62 [1940], 2045, 2047). Zur Trennung von Abietinsäure und Lävopimarsäure kocht man mit Maleinsäureanhydrid und Chlorwasserstoff in Benzol, wobei Dextropimarsäure unverändert bleibt (H., S.; vgl. F., P.).

Blätter (aus Alkohol oder Eisessig). Rhombisch bisphenoidisch (NOVÁČEK, *Z. Kr.* 72 [1930], 419; vgl. BRÖGGER, *B.* 19 [1886], 2168; 20 [1887], 3252; DUFFOUR, *Bl.* [4] 85, 1239). F: 218—219° (FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 62 [1940], 2047), 215,4° (korr.) (RIMBACH, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 6 [1896], 62). Kp_{15-20} : 282° (V., *B.* 40 [1907], 123; vgl. a. V., *B.* 19 [1886], 2172). $[\alpha]_D^{20}$: +75° (Alkohol; p = 2) (FLECK, PALKIN); $[\alpha]_D^{20}$: +72,5° (Alkohol; p = 3,8) (VESTERBERG, *B.* 18, 3332), +75,5° (Methanol) (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* 46 [1913], 1771); $[\alpha]_D^{20}$: +73,4° (Chloroform; c = 10) (RIMBACH, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 6, 63); $[\alpha]_{578}^{20}$: +75,4° (DUPONT, *C. r.* 172, 924; *Bl.* [4] 29, 722); $[\alpha]_D^{20}$: +86,1° (Chloroform; c = 5), +78,6° (Benzol; c = 1,5), +105,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 1,5) (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 330; *C.* 1929 I, 2531). Rotationsdispersion in Chloroform: RIMBACH; DUPONT; in Methanol(?): TSCHUGAJEW, TEEARU. Zeigt im Ultraviolett erst unterhalb 230 m μ beginnende selektive Absorption (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70, 2080). 1 Tl. Säure löst sich bei 15° in 26,36 Tln. 98%igem Alkohol (V., *B.* 20 [1887], 3252); 100 g Methanol lösen bei 25° 2,129 g (TSCH., T.). Unlöslich in Wasser (V., *B.* 18, 3332), ziemlich schwer löslich in warmem Petroläther (V., *B.* 19, 2167), sehr leicht löslich in Pyridin und Chinolin (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 330; *C.* 1929 I, 2531; BA., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 408; *C.* 1929 II, 2183). Leicht löslich in heißer Kalilauge und Natronlauge (V., *B.* 18, 3332), fast unlöslich in heißem Ammoniak; die Löslichkeit in Ammoniak wird durch Lävopimarsäure erhöht (V., *B.* 20, 3249).

Dextropimarsäure verändert sich nicht beim Aufbewahren an der Luft (VESTERBERG, *B.* 40 [1907], 123). Zersetzt sich bei mehrtägigem Erhitzen im Kohlendioxid-Strom auf 300° bis 310° unter Bildung von Dextropimar (E II 5, 429) und anderen Produkten (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* 7, 879; vgl. RU., SCHINZ, *Helv.* 6, 845). Dextropimarsäure liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 250° Pimanthren (E II 5, 594) (RU., BA., *Helv.* 6, 688). Liefert bei der Oxydation mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge alkal. Permanganat-Lösung bei 10—15° zwei isomere Dioxidihydrodextropimarsäuren (F: 224° und 239°) und eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 220—221° (RU., BA., *A.* 460, 205; BA., *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 331; *C.* 1929 I, 2531). Bei energischer Oxydation mit Permanganat entstanden Essigsäure und 1,3-Dimethyl-cyclohexen-tricarbonsäure-(1.2.3) (RU., Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 916, 922). Beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung erhält man ein Triozonid, das sich bei ca. 90° zersetzt (RU., BA., *Helv.* 6, 685). Setzt sich mit 2 Mol Benzopersäure in Chloroform um; die zweite Doppelbindung reagiert langsam (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* 47, 368).

Dextropimarsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz ohne Lösungsmittel bei 220—235° und 40—50 Atm. Druck (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* 47, 363, 365) oder in Eisessig bei ca. 70° (RU., BALAŠ, *Helv.* 6, 687) oder in Gegenwart von Platinoxid in Essigester bei 15° (RU., H., S., *R.* 47, 364, 365) ein Gemisch stereoisomerer Dihydrodextropimarsäuren, aus dem sich eine Säure vom Schmelzpunkt 243—245° (S. 375) isolieren läßt; TSCHUGAJEW, TEEARU (*B.* 64 [1913], 1773) erhielten diese Säure bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig bei ca. 50° erhält man ein Gemisch stereoisomerer Tetrahydrodextropimarsäuren, aus dem eine Säure vom Schmelzpunkt 236—237° (S. 71) abgeschieden wurde (RU., H., S., *R.* 47, 364, 366). Dextropimarsäure wird durch Natriumamalgam nicht reduziert; beim Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure entsteht ein bei 320—330° siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{20}H_{34}$ (VESTERBERG, *B.* 19 [1886], 2174).

Entfärbt in Schwefelkohlenstoff bei —3° rasch 1 Mol Brom; weiteres Brom wird langsamer unter Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt (RUZICKA, BALAŠ, *A.* 460, 208). Wird durch verd. Mineralsäuren in alkoh. Lösung in der Wärme nicht merklich verändert (VESTERBERG, *B.* 19 [1886], 2173). Beim Sättigen der Lösung in ca. 90%iger Essigsäure mit Chlorwasserstoff und folgenden 11-tägigen Aufbewahren des Reaktionsgemisches im Dunkeln entstehen neben amorphen chlorhaltigen Produkten drei isomere Hydrochloride (F: 125°, 184° und 232°) (S. 375) (RU., B.; B., *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 330; *C.* 1929 I, 2531). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Dextropimarsäure in Eisessig bei 100° entsteht ausschließlich das bei 184° schmelzende Hydrochlorid (RU., B.). Einw. von Chlorwasserstoff in Äther: V., *B.* 19, 2173. In Benzol gelöste Dextropimarsäure gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure ein Nitrosit (S. 435) (RU., B., *A.* 460, 208; B., *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 330; *C.* 1929 I, 2531).

Salze der Dextropimarsäure. $NH_4C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln. Unlöslich in Äther (VESTERBERG, *B.* 19 [1886], 2168). Sehr unbeständig; verliert Ammoniak langsam schon beim Aufbewahren, schneller beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Sehr schwer löslich in heißem wäßrigem, leicht in heißem wäßrig-alkoholischem Ammoniak. — $NaC_{20}H_{30}O_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich

in Äther (V., B. 18 [1885], 3333; 19, 2169). Ist im Gemisch mit dem Natriumsalz der Lävopimarsäure leicht löslich in Äther (V., B. 20 [1887], 3249). $[\alpha]_D$: +38,9° (Methanol; c = 2) (TSCHUGAJEW, TEEARU, B. 46 [1913], 1772). Rotationsdispersion: TSCH., TEE. — $KC_{20}H_{30}O_2 + aq.$ Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther (V., B. 19, 2169, 2171). — Kupfersalz. Mikrokrystallines grünlichblaues Pulver. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol (TSCH., TEE., B. 46, 1772 Anm. 1). Rotationsdispersion: TSCH., TEE. — $AgC_{20}H_{30}O_2$. Prismen. Leicht löslich in warmem Ammoniak (V., B. 18, 3333; 19, 2170). — $Ca(C_{20}H_{30}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln (V., B. 18, 3333; 19, 2170). — $Ba(C_{20}H_{30}O_2)_2 + 9H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° nur einen Teil des Krystallwassers (V., B. 19, 2170). — $Pb(C_{20}H_{30}O_2)_2$. Nadeln (V., B. 19, 2171).

Salz des Tetramethylammoniumhydroxyds $(CH_3)_4N \cdot C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$. Nadeln (aus Aceton). F: 230° (Zers.) (BALAŠ, Č. ěsl. Lékárn. 7, 336; C. 1929 I, 2531; B., HAZUKOVÁ, Collect. Trav. chim. Tchecosl. 1, 401; C. 1929 II, 2183). Schwer löslich in Aceton, leicht in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. — Salz des Propylamins $C_3H_7N + C_{20}H_{30}O_2$. Fasern. F: 158°; $[\alpha]_D$: +79,7° (Chloroform; p = 0,6) (B.; B., H.). — Salz des Dipropylamins $C_6H_{15}N + C_{20}H_{30}O_2$. F: 112°; $[\alpha]_D$: +72,2° (Alkohol; p = 0,6) (B.; B., H.). — Salz des Di-d-amyamins $C_{10}H_{23}N + C_{20}H_{30}O_2$. F: 113°; $[\alpha]_D$: +42,5° (Alkohol; p = 1) (B.; B., H.). — Piperidinsalz $C_6H_{11}N + C_{20}H_{30}O_2$. F: 133°; $[\alpha]_D$: +61,6° (Alkohol; p = 0,8) (B.; B., H.). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{21}ON_2 + C_{20}H_{30}O_2$. F: 175°; $[\alpha]_D$: -30,5° (Chloroform; p = 1) (B.; B., H.). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{30}O_2$. F: 195°; $[\alpha]_D$: -57,8° (Alkohol; p = 1) (B.; B., H.). — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{30}O_2$. F: 90° (B.; B., H.).

Nitrosit der Dextropimarsäure $C_{20}H_{30}O_5N_2$. B. Durch Behandlung von in Benzol gelöster Dextropimarsäure mit Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure (RUZICKA, BALAŠ, A. 460, 208; B., Č. ěsl. Lékárn. 7, 330; C. 1929 I, 2531). — Blaß grüngelbes mikrokrystallines Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 79–80° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Dextropimarsäure-methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Dextropimarsäure durch Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder Sodalösung (TSCHUGAJEW, TEEARU, B. 46 [1913], 1772) oder durch Kochen des Silber-salzes mit Methyljodid in Äther (RUZICKA, BALAŠ, Helv. 6, 686; vgl. VESTERBERG, B. 19 [1886], 2172). — Krystallographisches: NOVÁČEK, Z. Kr. 72 [1930], 423. F: 69° (V.; R., B.; TSCH., T.). $Kp_{0,93}$: 149–150° (R., B.). D_4^{20} : 1,030; n_D^{20} : 1,5208 (unterkühlt) (R., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (V.). $[\alpha]_D$: +60,5° (Methanol?) (TSCH., T.). Rotationsdispersion: TSCH., T.

Dextropimarsäure-äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen des Silber-salzes der Dextropimarsäure mit Äthyljodid in absol. Äther (RUZICKA, BALAŠ, Helv. 6, 686; B., Č. ěsl. Lékárn. 8 [1928], 30; Chem. Abstr. 23, 1644; vgl. VESTERBERG, B. 19 [1886], 2171). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin spheonoidisch (NOVÁČEK, Z. Kr. 72 [1930], 422). F: 52° (V.; R., B.). 53° (B.). D_4^{20} : 1,013; n_D^{20} : 1,5151 (unterkühlt) (R., B., Helv. 6, 686); D_4^{25} : 1,0149; n_D^{25} : 1,5134 (unterkühlt) (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (V.). $[\alpha]_D$: +60,3° (Alkohol; p = 2) (B.). — Liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 180–260° Pimanthren (E II 5, 594) (RUZICKA, BALAŠ, Helv. 7, 881). Beim Erhitzen mit Natrium und absol. Alkohol auf 100–110° entsteht Dextropimarol (E II 6, 556) (R., B., Helv. 7, 882).

Dextropimarsäure-chlorid $C_{20}H_{30}OCl = C_{10}H_{20} \cdot COCl$. B. Aus Dextropimarsäure beim Behandeln mit PCl_5 in Schwefelkohlenstoff (VESTERBERG, B. 19 [1886], 2172) oder mit Thionylchlorid in Petroläther (RUZICKA, BALAŠ, Helv. 7, 880). — Prismen. F: 64–66° (V.). Sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin (V.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Abgabe von Chlorwasserstoff (V.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 225–235° Dextropimarin (E II 5, 429) (R., B.).

5. „**Sandaracopimarsäure**“ $C_{20}H_{30}O_2 = C_{10}H_{20} \cdot CO_2H$. V. Im Sandarak, dem Harz von Callitris quadrivalvis Vent. (BALAŠ, Č. ěsl. Lékárn. 8, 47; Chem. Abstr. 23 [1929], 1695; BA., BRZÁK, Collect. Trav. chim. Tchecosl. 1, 306, 352; C. 1929 II, 990, 1289; vgl. HENRY, Soc. 79 [1901], 1151; TSCHIRCH, WOLFF, Ar. 244 [1906], 702; ROLLETT, M. 50, 1) — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (ULRICH, Collect. Trav. chim. Tchecosl. 1, 308; C. 1929 II, 990; NOVÁČEK, Z. Kr. 72 [1930], 424). F: 173° (BA.; BA., BRZ.). $[\alpha]_D$: -18,8° (Alkohol; p = 2) (BA.; BA., BRZ.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Methanol, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff sowie in kaltem Äther (BA., BRZ.). — Geht beim Erhitzen auf 240° im Kohlendioxid-Strom in eine isomere Säure $C_{20}H_{30}O_2$ (Krystalle; F: 156°; $[\alpha]_D$: +64,5° in Alkohol) über; beim Erhitzen auf 310° entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ (Kp_{13} : 195°; D_4^{17} : 0,9784; n_D^{17} : 1,5465; $[\alpha]_D$: +26,9° in Chloroform) (BA., BRZ.). Liefert bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von kolloidem Platin unter Druck Dihydrosandaracopimarsäure (S. 376) (BA., BRZ.). Beim Erhitzen mit Schwefel entstehen amorphe Produkte

(BA., BRZ.). — Salze: BALAŠ, BRZÁK. — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Äther oder Aceton). — Natriumsalz. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Äther. — Kaliumsalz. Krystalle. — Silbersalz $AgC_{20}H_{30}O_2$. Amorph. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Salz des Di-d-amylamins $C_{10}H_{23}N + C_{20}H_{30}O_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 107°. $[\alpha]_D$: -16,6° (Aceton; p = 1,5). — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_{20}H_{30}O_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 124°. $[\alpha]_D$: -14,7° (Alkohol; p = 1,5). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{20}H_{30}O_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 179°. $[\alpha]_D$: -80° (Alkohol; p = 1,5).

Methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (BALAŠ, BRZÁK, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 312; C. 1929 II, 990). — Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (NOVÁČEK, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 312; Z. Kr. 72 [1930], 427). F: 69°. D_4^{20} : 1,0318; n_D^{20} : 1,5207 (unterkühlt). $[\alpha]_D$: -27,9° (Methanol; p = 0,6).

Äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. $Kp_{0,6}$: 177° (BALAŠ, BRZÁK, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 313; C. 1929 II, 990). D_4^{20} : 1,0167. n_D^{20} : 1,5150. $[\alpha]_D$: -24,4° (Alkohol; p = 0,7). [AMMERLAHN]

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_9H_8O_2$.

Phenylpropionsäure $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2H$ (H 633; E I 265). B. Bei 2-stdg. Kochen von N-[β -Brom- α -phenyl- β -carbomethoxy-äthyl]-pyridiniumbromid mit alkoh. Kalilauge (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Zur Darstellung durch Erhitzen von α -Bromzimtsäure mit verd. Kalilauge (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* 83, 1155; H 633) vgl. SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1870; zur Darstellung durch Kochen von α,β -Dibrom- β -phenyl-propionsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, SACHSE, B. 24 [1891], 4113 Anm. 1; H 633) vgl. ABBOTT, *Org. Synth.* 12 [1932], 60; Coll. Vol. II [1943], S. 515. — Kryoskopisches Verhalten in Zimtsäure: FALCIOIA, G. 52 I, 178.

Hydrierung zu cis-Zimtsäure (vgl. H 633; E I 265) s. bei cis-Zimtsäure, S. 393. Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin oder Palladium in neutraler wäßriger Lösung: RIDEAL, *Am. Soc.* 42, 750; *Trans. Faraday Soc.* 19, 92; C. 1923 III, 1562. Phenylpropionsäure gibt mit einer äquimolekularen Mischung aus Chlor und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° im Dunkeln 1 Tl. trans- β -Chlor- α -brom-zimtsäure und 4 Tle. cis- β -Chlor- α -brom-zimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 2983). Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor, mit Brom und mit Chlor + Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° im Dunkeln: H., J. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod in Benzol Phenyljodacetylen, α,β,β -Trijod-styrol und Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, A. 446, 67). Gibt bei der Nitrierung (vgl. E I 265) mit absol. Salpetersäure bei etwa -30° 4-Nitro-phenylpropionsäure, 2-Nitro-phenylpropionsäure und 3-Nitro-phenylpropionsäure ungefähr im Verhältnis 8 : 3,5 : 1 (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429). Geschwindigkeit der Addition von Na_2SO_3 (E I 265) bei 80°: HÄGGLUND, RINGBOM, Z. anorg. Ch. 169, 98. Bei monatelangem Aufbewahren mit Nitrosobenzol in Äther im Dunkeln erhält man geringe Mengen einer bei 170° (Zers.) schmelzenden Verbindung (ALESSANDRI, G. 55, 737). Das Natriumsalz gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Phenyl-acetyl-acetylen (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 409.

$AgC_9H_8O_2$. Zersetzt sich von ca. 40° an unter Bildung von Phenylacetylsilber und Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, A. 446, 67). Einw. von Jod s. o. — $Ba(C_9H_8O_2)_2$. Löslich in verd. Ammoniak (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1870). — $UO_2(C_9H_8O_2)_2 + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln (A. MÜLLER, Z. anorg. Ch. 109 [1919], 270). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250° bis 260°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Phenylpropionsäure-methylester $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 634; E I 266).

E I 266, Z. 11 v. o. statt „Natriumsulfit-Lösung“ lies „Natriumbisulfit-Lösung“.

Phenylpropionsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 634; E I 266). B. Aus Phenylpropionsäure durch Einw. von Alkohol und Schwefelsäure (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1245). Neben anderen Produkten beim Kochen von Natriummalonester mit α,β -Dibrom-hydrozimtsäureäthylester in Alkohol (H., TH., *Soc.* 127, 1246). In geringer Menge bei der Kondensation von Propionsäureäthylester mit Benzoesäureäthylester bei Gegenwart von Natrium in siedendem Äther und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (INGOLD, *Soc.* 127, 1201, 1205). — Kp_{14} : 150—153° (H., TH.); $Kp_{1,5}$: 104° (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2614). Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184.

Gibt bei der Nitrierung mit absol. Salpetersäure bei -30° die Äthylester der 4-Nitro-phenylpropionsäure, 2-Nitro-phenylpropionsäure und (durch Oxydation zu 3-Nitro-benzoesäure

nachgewiesenen) 3-Nitro-phenylpropionsäure ungefähr im Verhältnis 10 : 6 : 1 (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429). In Petroläther gelöster Phenylpropionsäure-äthylester gibt beim Einleiten von 1 Mol Stickstoffdioxid eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N$ (s. u.), beim Einleiten von 2 Mol Stickstoffdioxid α,β -Dinitro-zimtsäure-äthylester (S. 406) und ein nicht näher beschriebenes flüssiges Isomeres (WIELAND, *B.* 53, 1344). Gibt mit Hydrazin oder Hydrazinhydrat je nach den Bedingungen Phenylpropionsäure-hydrazid oder 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 320). Phenylpropionsäure-äthylester liefert bei längerem Aufbewahren mit Nitrosobenzol in Chloroform im Dunkeln Benzoylglyoxylsäureäthylester-dioxim-N,N'-diphenyläther (Syst. Nr. 1653) (ALESSANDRI, *G.* 55, 738); reagiert analog mit 4-Nitroso-benzoesäure-äthylester in Eisessig (A., *G.* 55, 740), mit 4-Nitroso-methylanilin (E II 7, 575) in Chloroform (A., *G.* 56, 408) und mit 4-Nitroso-dimethylanilin in Chloroform (A., *G.* 55, 742); bei der Einw. von 4-Nitroso-benzoesäure-äthylester in Chloroform bildete sich Azoxybenzol-dicarbon-säure-(4,4')-diäthylester (A., *G.* 55, 740); die Umsetzung mit 4-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol ergab die Verbindung $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(O) : C(C_6H_5) \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. Nr. 1939) (A., *G.* 56, 411). Gibt mit der Natriumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters in Äther + Alkohol β -[Fluorenyl-(9)]-zimtsäure-äthylester (RUHEMANN, *B.* 53, 288). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 3-Oxy-3-methyl-1-phenyl-butin-(1), mit Phenylmagnesiumbromid 3-Oxy-1,3,3-triphenylpropin-(1) (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2614).

Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N$. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol Stickstoffdioxid in eine Lösung von Phenylpropionsäure-äthylester in Petroläther unter Kühlung (WIELAND, *B.* 53, 1344). — Prismen. Leicht löslich in Äther. — Zersetzt sich an der Luft. Geht beim Aufbewahren in Petroläther in α,β -Dinitro-zimtsäure-äthylester und Phenylpropionsäure-äthylester über.

Phenylpropionsäure-isobutylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 266). Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184.

Phenylpropionsäure - [β -diäthylamino - äthylester] $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{19}O_2N + HCl$. *B.* Durch Umsetzung von Phenylpropionsäure-chlorid mit β -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* 47, 250). Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (unkorr.). Bewirkt bei subcutaner Injektion heftigen Schmerz (G., P., *Am. Soc.* 47, 254).

Phenylpropionsäure-chlorid $C_6H_5OCl = C_6H_5 \cdot C : C \cdot COCl$ (H 635). Liefert mit 1 Mol p-Kresol-methyläther und 2 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter anfänglicher Kühlung β -Chlor-6'-oxy-3'-methyl-chalkon; wendet man nur 1 Mol Aluminiumchlorid an, so erhält man Phenyl-[6-methoxy-3-methyl-benzoyl]-acetylen (SIMONIS, LEAR, *B.* 59, 2912). Gibt mit Phenylacetylen-natrium oder besser mit Phenylacetylen-magnesiumbromid in Äther bei -10° Trisphenylacetylenyl-carbinol (HESS, WELTZIEN, *B.* 54, 2515, 2516); reagiert analog mit 4-Methoxy-phenylacetylen-magnesiumbromid (W., MICHEEL, H., *A.* 433, 260).

Phenylpropionsäure-amid $C_6H_7ON = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH_2$ (H 635; E I 267). *B.* Aus Phenylpropionsäurechlorid und Ammoniak in Benzol (RINKES, *R.* 39, 706). — F: 105° (bei langsamem Erhitzen) (R.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte Phenylpropionsäure-chloramid; beim Kochen mit Natriumhypochlorit in verd. Methanol erhält man Benzylcyanid (R.). Gibt beim Kochen mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung Phenylpropionsäure-nitril (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615).

Phenylpropionsäure-chloramid, Chlorylphenylpropionamid $C_6H_6ONCl = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Beim Behandeln von Phenylpropionsäure-amid mit Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte (RINKES, *R.* 39, 707). — Prismen (aus Benzol). F: 107° (Zers.). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf Benzylcyanid.

Phenylpropionsäure-nitril, Phenylcyanacetylen $C_6H_5N = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CN$ (H 636; E I 267). Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615).

Phenylpropionsäure-hydrazid $C_6H_5ON_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,5 Mol Hydrazinhydrat in Phenylpropionsäure-äthylester bei -20° (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 320). — Nadeln oder Prismen (aus kaltem Alkohol). F: 114°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform. Löslich in verd. Mineralsäuren und in Natronlauge, ziemlich schwer löslich in Ammoniak. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Erwärmen mit Alkohol in 3-Phenyl-pyrazolon-(5) über, das auch beim Erhitzen des Hydrochlorids über den Schmelzpunkt erhalten wird. Die Lösung in Alkohol liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure Phenylpropionsäure-azid; mitunter entsteht daneben wenig 4-Isonitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5). — Hydrochlorid $C_6H_5ON_2 + HCl$. Hygroskopisches Krystallpulver. Sintert bei 132°; F: 138–139°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_6H_5ON_2 + C_6H_5O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Schmilzt im vorgewärmten Bad bei

105—110° und geht dabei in das Pikrat des 3-Phenyl-pyrazolons-(5) über. Löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser.

Phenylpropionsäure-isopropylidenhydrazid $C_{12}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylpropionsäure-hydrazid und Aceton (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 323). — Prismen (aus Aceton); F: 121—122°. Krystalle (aus Äther); F: 127—128°. Löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

Phenylpropionsäure-benzylidenhydrazid $C_{16}H_{17}ON_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylpropionsäure-hydrazid und Benzaldehyd in Alkohol (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Spaltet bei der Einw. von Mineralsäuren Benzaldehyd ab.

Phenylpropionsäure-anisylidenhydrazid $C_{17}H_{19}ON_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropionsäure-hydrazid und Anisaldehyd in Alkohol (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 324). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°.

Phenylpropionsäure-azid $C_9H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln von in Alkohol gelöstem Phenylpropionsäure-hydrazid mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure in der Kälte (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 325). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 55° unter Braunfärbung und verpufft bei etwa 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und in Alkalilauge und Ammoniak. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, beim Erwärmen sowie beim Kochen mit Äther unter Bildung von Benzylcyanid. Beim Kochen mit Benzol entsteht ein gelbes Produkt (F: 140°; unlöslich in Säuren).

2-Nitro-phenylpropionsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$ (H 636; E I 267). Zur Bildung bei der Nitrierung von Phenylpropionsäure (E I 267) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429. — Beim Behandeln mit Nitrosobenzol wurden Isatin, N-Oxy-isatin, Azoxybenzol und wenig Isatin- α -oxim-N-phenyläther (Syst. Nr. 3206) erhalten (ALESSANDRI, *G.* 58, 553). — Wird im Organismus des Huhns nach Verfütterung in 2-Nitro-benzoesäure umgewandelt (CROWDLE, SHEERWIN, *J. biol. Chem.* 55, 21). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 409.

Methylester $C_{10}H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 267). Liefert beim Behandeln mit Nitrosobenzol oder 4-Nitroso-phenol Isatogensäuremethylester und eine Verbindung $C_{10}H_7O_4N$ (s. u.) (ALESSANDRI, *G.* 58, 555, 741).

Verbindung $C_{10}H_7O_4N$. *B.* s. o. — Krystalle. Existiert in zwei Formen, die bei 139° bzw. 141° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen (ALESSANDRI, *G.* 58, 741). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in eine isomere gelbe Verbindung $C_{10}H_7O_4N$ über, die ebenfalls in zwei Formen (F: 149—150° bzw. 161—162°) krystallisiert.

Äthylester $C_{11}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 637; E I 267). *B.* Neben viel 4-Nitro- und wenig 3-Nitro-phenylpropionsäure-äthylester bei der Nitrierung von Phenylpropionsäure-äthylester mit absol. Salpetersäure bei —30° (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429). — Umlagerung in Isatogensäureäthylester (vgl. H 637) erfolgt auch beim Erwärmen oder Aufbewahren mit Pyridin (PFEFFER, *A.* 411 [1916], 151) und beim Behandeln mit Nitrosobenzol (ALESSANDRI, *G.* 58, 554); bei der Einw. von Pyridin bildet sich neben Isatogensäureäthylester eine Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ (s. u.) (A., *G.* 58, 554); diese entsteht beim Behandeln von 2-Nitro-phenylpropionsäureäthylester mit 4-Nitroso-phenol als Hauptprodukt neben wenig Isatogensäure-äthylester (A., *G.* 58, 740).

Verbindung $C_{11}H_9O_4N$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — *B.* s. o. — F: 122° (ALESSANDRI, *G.* 58, 740). — Geht bei kurzem Erhitzen auf 125° in eine isomere gelbe Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ vom Schmelzpunkt 150—151° über.

Amid $C_9H_7O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-phenylpropionsäure mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Ammoniak in Benzol (RINKES, *R.* 48, 963). — Blättchen (aus Wasser). F: 159°.

Chloramid $C_9H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylpropionsäure-amid und Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte (RINKES, *R.* 48, 963). — Nadeln (aus Benzol). F: 127,5°.

3-Nitro-phenylpropionsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$ (E I 267). *B.* In geringer Menge bei der Nitrierung von Phenylpropionsäure mit absol. Salpetersäure bei —30°, neben 4-Nitro- und 2-Nitro-phenylpropionsäure (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429).

4-Nitro-phenylpropionsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$ (H 637; E I 267). Zur Bildung bei der Nitrierung von Phenylpropionsäure vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Nitrierung von Phenylpropionsäure-äthylester mit absol. Salpetersäure bei -30° , neben 2-Nitro- und 3-Nitro-phenylpropionsäure-äthylester (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429). — Krystalle (aus Methanol).

2. Carbonsäuren $C_{10}H_8O_2$.

1. **3-Phenyl-propin-(1)-carbonsäure-(1), Benzylpropionsäure** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des 3-Phenyl-propins-(1) (BOURGUEL, *A. ch.* [10] 3, 388). — Dunkler Sirup, der sich in eine glasige Masse umwandelt.

2. **3-Phenyl-propadien-carbonsäure-(1), γ -Phenyl-allen- α -carbonsäure** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot CO_2H$ (H 638). Besitzt wahrscheinlich nicht diese Konstitution (ZIEGLER, SAUERMILCH, *B.* 63 [1930], 1855).

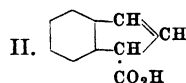
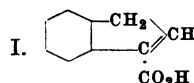
3. **p-Tolylpropionsäure** $C_{10}H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Nitrils (s. u.) mit einer Mischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure und Eisessig (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] 5, 33). — Nadeln. F: 91° .

Nitril, p-Tolyl-cyan-acetylen $C_{10}H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von p-Tolylacetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan in Äther (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] 5, 32). — Nadeln. F: $44-45^\circ$. Kp_{20} : 127° . D_4^{20} : 1,006. n_D^{20} : 1,5755. — Wird am Licht gelblich.

4. **Inden-carbonsäure-(1 oder 3)**¹⁾ $C_{10}H_8O_2$.

Formel I oder II (E I 268). *B.* Bei der Oxydation von Inden-oxalylsäure-(1 oder 3) (Syst. Nr. 1297) mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* 436, 25). Bei der Einw. von Lithium-



äthyl auf Inden in Benzol bei 60° und Behandlung des entstandenen Indenlithiums mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 227). — F: 160° (W., H.; vgl. a. SCH., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hydrinden-carbonsäure-(1) (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* 170, 467; *Bl.* [4] 27, 789). Beim Behandeln mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat in Benzol bei $60-70^\circ$ erhält man 3(oder 1)-Nitro-inden-carbonsäure-(1 oder 3) (W., MAUTHE, *A.* 436, 35). Bei der Reaktion mit Äthylbromid und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther entsteht 1-Äthylinden neben gelben Prismen vom Schmelzpunkt $125-127^\circ$ (W., H.). Gibt mit Benzaldehyd und methylalkoholischer Kalilauge 3-Benzyliden-inden-carbonsäure-(1) (W., H.). Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Oxalester [3(oder 1)-Carboxy-inden-(1)-yl-(1 oder 3)]-glyoxylsäure-äthylester (W., H.).

Methylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 268). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Gegenwart von Kaliummethylat 1(oder 3)-Methyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)-methylester (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* 436, 32).

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 268). Liefert bei der Kondensation mit Ameisensäureäthylester ein rotes amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 238° (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* 436, 19). Beim Behandeln mit 1 Mol Benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumäthylat entstehen blaue amorphe Produkte; bei der Umsetzung mit überschüssigem Benzoylchlorid erhält man 1.3(oder 3.3)-Dibenzoyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)-äthylester (W., MAUTHE, *A.* 436, 32, 34). Die Kaliumverbindung gibt bei der Einw. von diazotiertem Anilin eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_4$ (orangefarbene Würfel; F: 163° ; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe); mit diazotiertem 4-Nitro-anilin entsteht ein rotes krystallines Pulver vom Schmelzpunkt $223-225^\circ$ (löslich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe) (W., H., *A.* 436, 30).

Amid $C_{10}H_9ON = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester und Ammoniak in Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* 436, 27). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 180° .

Hydrazid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* 436, 26). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186° . Schwer löslich in Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln. Färbt sich bei 245° dunkel und zersetzt sich bei etwa 263° .

Benzylidenhydrazid $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* 436, 26). — Nadeln. F: 272° bis 273° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

¹⁾ Eine von JACOBI (*J. pr.* [2] 129 [1931], 84) als Inden-carbonsäure-(1) beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 70° konnten PORTER, SUTER (*Am. Soc.* 57 [1935], 2022) nicht wieder erhalten.

2-Nitro-benzylidenhydrazid $C_{17}H_{13}O_3N_3 = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 215° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 26).

4-Methyl-benzylidenhydrazid $C_8H_9ON_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 254—255° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 26).

Cinnamylidenhydrazid $C_{19}H_{15}ON_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$. Schwefelgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 239—242° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 26).

Salicylidenhydrazid $C_{17}H_{13}O_3N_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 267° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 26). Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Diacylhydrazid $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (?). B. Aus dem Hydrazid beim Kochen mit Acetanhydrid (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 27). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°.

Benzoylhydrazid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazid und Benzoylchlorid in siedendem Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 27). — Krystalle (aus Benzol). F: 212—213°.

Dibenzoylhydrazid $C_{24}H_{18}O_3N_2 = C_6H_7 \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (?). F: 253—255° (WISLICENUS, HENTRICH, A. 436, 27).

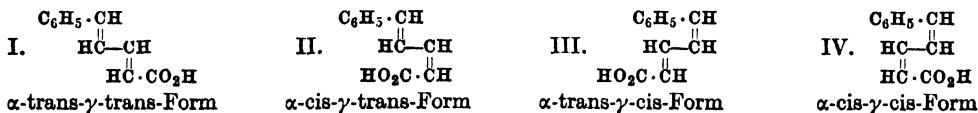
3(oder 1)-Nitro-inden-carbonsäure-(1 oder 3) $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(NO_2) \\ C(CO_2H) \end{smallmatrix} CH$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(NO_2) \\ CH(CO_2H) \end{smallmatrix} CH$. B. Beim Behandeln von Inden-carbonsäure-(1 oder 3) mit Äthyl-nitrat und Kaliumäthylat in Benzol bei 60—70° (WISLICENUS, MAUTHE, A. 436, 36). — $PbC_{10}H_5O_4N$. Gelber Niederschlag.

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2$.

1. 4-Phenyl-butin-(1)-carbonsäure-(1), β -Phenäthyl-propionsäure $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H$.

Nitril, β -Phenäthyl-cyan-acetylen $C_{11}H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CN$. B. Beim Behandeln von β -Phenäthyl-acetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan (GRIGNARD, PERRICHON, A. ch. 5, 32). — Flüssigkeit. Kp_0 : 125—126°. D_4^{15} : 1,0103. n_D^{15} : 1,5487.

2. 4-Phenyl-butadien-(1,3)-carbonsäuren-(1), Cinnamylidenessigsäuren, β -Styryl-acrylsäuren $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2H$. β -Styryl-acrylsäure kann in vier stereoisomeren Formen auftreten, die den Formeln I—IV entsprechen. LOHAUS (A. 513 [1934], 219) schreibt der gewöhnlichen Cinnamylidenessigsäure (F: 165°) die Konfiguration I (vgl. a. HENGSTENBERG bei KUHN, HOFFER, B. 65 [1932], 651), der Allocinnamylidenessigsäure (F: 138°) die Konfiguration II, einer als Isocinnamalessigsäure bezeichneten Form (F: 128°) die Konfiguration III zu. Ein von LOHAUS (J. pr. [2] 119, 260) durch Hydrierung von Phenyl-propargyldenmalonsäure in Gegenwart von Palladiumkohle in Eisessig erhaltenes harziges Präparat, das als α -cis- γ -cis-Form angesehen wurde, war wohl nicht einheitlich.



a) **Bei 165° schmelzende Form, gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure, Cinnamalessigsäure, Cinnamethylacrylsäure** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2H$ (H 638; E I 268). Zur Konfiguration vgl. die Angaben im vorangehenden Abschnitt. — B. und Darst. bei längerem Erhitzen von Zimtaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, J. indian chem. Soc. 1, 298, 301; C. 1925 II, 1852). Beim Kochen von Cinnamylidenmalonsäure mit Pyridin (D.; vgl. STAUDINGER, SCHNEIDER, B. 56, 706). Bei der Oxydation von Cinnamylidenacetaldehyd mit Silberoxyd in alkal. Lösung bei 15° im Dunkeln (VORLÄNDER, FISCHER, KUNZE, B. 58, 1287). Zur Bildung durch Oxydation von Cinnamylidenaceton mit Natriumhypochlorit (H 638) vgl. SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 149 Anm. 3. — Löslichkeit in Benzol zwischen 15° und 35°: GOSH, GUPTA, J. indian chem. Soc. 2, 241; C. 1926 I, 2776. Über ein krystallin-flüssiges Gemisch mit 4-Methoxy-zimtsäure vgl. WALTER, B. 58, 2305. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach grünlich (V., F., K.). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, Soc. 1928, 345. Liefert beim Behandeln mit Brom in Äther + Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und folgenden Erhitzen oder Aufbewahren des Reaktionsgemisches α -Brom-cinnamylidenessigsäure vom Schmelzpunkt 182—183° (S. 442) und β -Brom- γ -benzyliden-buttersäure (v. AUWERS, MÜLLER, A. 434,

175). Bei der Einw. von 1,3 Tln. Brom in Chloroform, Behandlung des erhaltenen nicht näher beschriebenen Dibromids mit Ozon in Chloroform und Zersetzung des Ozonids mit wäßr. Semicarbazid-Lösung erhält man Benzaldehydsemicarbazon, ein Semicarbazon $C_6H_5O_2N_3Br$ (vielleicht α -Brom- γ -semicarbazono-crotonsäure $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH : CH : CBr \cdot CO_2H$; F: 247°) und geringe Mengen β -Brom-acrolein-semicarbazon $C_4H_6ON_3Br$ (?) (F: 248 bis 250°) (v. AUWERS, M., A. 434, 177).

Polymere Cinnamylidenessigsäure $(C_{11}H_{10}O_2)_x$ s. u. bei Cinnamylidenessigsäure-allylester.

Cinnamylidenessigsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 639; E I 269). Liefert beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Belichtung α, β -Dibrom- γ -benzyliden-buttersäure-methylester (v. AUWERS, MÜLLER, A. 434, 178). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, Soc. 1928, 345.

Cinnamylidenessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 639). Krystalle. F: 25—26° (v. AUWERS, J. pr. [2] 105, 377). D_4^{20} : 1,0299. n_D^{20} : 1,6004; n_D^{25} : 1,6135; n_D^{30} : 1,6508; n_D^{35} : 1,6931. Brechungsindices bei 36,5°: v. AUWERS.

Cinnamylidenessigsäure-allylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Beim Erwärmen von Cinnamylidenessigsäure mit Allylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 90—95° (BLICKE, Am. Soc. 45, 1564). — Gelbliches Öl. K_{p20} : 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Wird bei mehrtägigem Bestrahlen mit Sonnenlicht zähflüssig und scheidet auf Zusatz von Alkohol einen amorphen Niederschlag aus. Bei mehrtägigem Erhitzen auf 210° in evakuierten Röhrchen erfolgt teilweise Umwandlung in polymeren Cinnamylidenessigsäure-allylester $(C_{14}H_{14}O_2)_x$ (bernsteingelb, amorph), der beim Versetzen mit alkoh. Kalilauge eine hellgelbe, amorphe polymere Cinnamylidenessigsäure $(C_{11}H_{10}O_2)_x$ liefert. Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff + Ligroin $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom- δ -phenyl-n-valeriansäure- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propylester] (S. 362).

Cinnamylidenacetylchlorid $C_{11}H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot COCl$. B. Beim Kochen von Cinnamylidenessigsäure mit Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, B. 56, 706; BORSCHKE, ROSENTHAL, MEYER, B. 60, 1136). — Krystalle (aus Petroläther). F: 47° (ST., SCH.).

Cinnamylidenacetamid $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 640). B. Aus dem Nitril beim Behandeln mit rauchender Salzsäure und Äther, Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlorwasserstoff in der Kälte und Aufbewahren bei Zimmertemperatur (RINKES, R. 39, 205). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol auf dem Wasserbad [δ -Phenyl- α, γ -butadienyl]-carbamidsäure-methylester (E II 7, 290).

Cinnamylidenacetonitril $C_{11}H_9N = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CN$ (H 640; E I 269). B. Durch Erhitzen von Cinnamylidencyanessigsäure (Syst. Nr. 991) mit Kupferpulver auf 210° (RINKES, R. 39, 205).

b) **Bei 138° schmelzende Form, Allocinnamylidenessigsäure, Allocinnamylidenessigsäure**, Allocinnamylacrylsäure $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2H$ (H 641; E I 269). Zur Konfiguration vgl. S. 440. — B. Entsteht als Hauptprodukt aus dem sauren Chinolinsalz der Cinnamylidenmalonsäure beim Erhitzen auf ca. 130° und bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonsäure in Chinolin-Lösung (STAUDINGER, SCHNEIDER, B. 56, 706). — Geschwindigkeit der Umwandlung in Cinnamylidenessigsäure durch Belichtung bei Gegenwart von Jod in Chloroform: GHOSH, GUPTA, J. indian chem. Soc. 2, 244; C. 1926 I, 2776; in Methanol: GH., MITRA, J. indian chem. Soc. 3, 275; C. 1927 I, 2040; vgl. dazu auch PLOTNIKOW, J. Chim. phys. 26, 54.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von Allocinnamylidenessigsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (v. AUWERS, J. pr. [2] 105, 378). — Öl. D_4^{20} : 1,0473; D_4^{25} : 1,0445. n_D^{20} : 1,6065; n_D^{25} : 1,6195; n_D^{30} : 1,6572; n_D^{35} : 1,7000. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 10 mm Druck.

c) **Substitutionsprodukte der β -Styryl-acrylsäuren** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2H$.

3-Brom-4-phenyl-butadien-(1,3)-carbonsäure-(1), γ -Brom-cinnamylidenessigsäure $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr : CH : CH \cdot CO_2H$ ¹⁾. B. Beim Kochen von γ -Brom- β -oxy- γ -benzyliden-buttersäure mit verd. Salzsäure; Reinigung über die Ester (v. AUWERS, MÜLLER, A. 434, 183). — Nadeln (aus Eisessig). F: 137,5—138,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und

¹⁾ Zur Konfiguration vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] LOHAUS, GUSSMANN, A. 523 [1936], 294.

Essigester, mäßig in Chloroform, Benzin und heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht α,β,γ -Tribrom- γ -benzyliden-buttersäure.

Methylester $C_{12}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 484, 183). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 59—60°.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 484, 183). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 56—57°.

1-Brom-4-phenyl-butadien-(1,3)-carbonsäure-(1), α -Brom-cinnamylidenessigsäure $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$.

a) **Bei 182—183° schmelzende Form** $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 484, 171. — *B.* Neben β -Brom- γ -benzyliden-buttersäure beim Behandeln von Cinnamylidenessigsäure mit Brom in Schwefelkohlenstoff + Äther und Aufbewahren oder Erhitzen des Reaktionsgemisches (v. AU., M., *A.* 484, 175). Beim Behandeln von 5 g Cinnamylidenessigsäure mit 4,3 g Brom in Eisessig und folgenden Kochen mit 3 g Natriumacetat (v. AU., M., *A.* 484, 177). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 182° bis 183°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Benzol. — Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser, das Silbersalz, das Calciumsalz und das Bariumsalz sind unlöslich.

Methylester $C_{12}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 484, 177). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 60—61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge die Säure vom Schmelzpunkt 182—183° zurück.

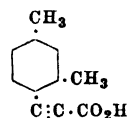
b) **Bei 194° schmelzende Form** $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 484, 171. — *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit siedender alkoholischer Alkalilauge (v. AU., M., *A.* 484, 180). — Grünlichgelbe Nadeln. *F.*: 194°. Ziemlich schwer löslich.

Methylester $C_{12}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von in Aceton gelöstem α,β -Dibrom- γ -benzyliden-buttersäure-methylester mit der berechneten Menge 1 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 484, 180). Aus der Säure vom Schmelzpunkt 194° beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (v. AU., M.). — Gelbliches Öl.

3. 2,4-Dimethyl-phenylpropionsäure, *asymm. m*-Xylylpropionsäure $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

Amid $C_{11}H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung des Nitrils mit einer Mischung aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Eisessig (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] 5, 34). — Nadeln. *F.*: 72°.

Nitril $C_{11}H_9N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C : C \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dimethyl-phenylacetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan unter Eiskühlung (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] 5, 33). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{25} : 140°. D_4^{20} : 1,0059. n_D^{20} : 1,5910.



4. 3,4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 3,4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäure $C_{11}H_{10}O_2$, Formel I (H 642; E I 270). *B.* Durch Hydrierung von α -Naphthoesäure in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig, neben 1,2-Dihydro-naphthoesäure-(1) (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 428; *C.* 1928 I, 1185). — *F.*: 123° bis 124° (R., L.), 121° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 144). — Gibt beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk im Wasserstoffstrom Δ^1 -Dihydronaphthalin und geringe Mengen der festen Form des dimeren Δ^1 -Dihydronaphthalins (?) (E II 5, 416) (STRAUS, LEMMEL, *B.* 54, 35).

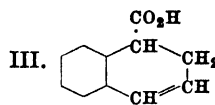
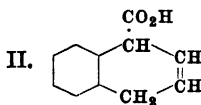
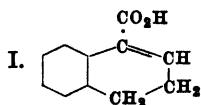
Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 642; E I 270). Kp_{17} : 185—186° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 144). D_4^{20} : 1,1014. n_D^{20} : 1,5533; n_D^{25} : 1,5590; n_D^{30} : 1,5733; n_D^{35} : 1,5864.

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_7 \cdot COCl$. Flüssigkeit. Kp_{65} : 206° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 428; *C.* 1928 I, 1185).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. Kristalle (aus Methanol). *F.*: 185° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 428; *C.* 1928 I, 1185).

5. 1,4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1,4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäure $C_{11}H_{10}O_2$, Formel II. Inakt. Form (H 642; E I 270). *F.*: 86—87° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 143).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. K_{P17} : 166—167° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 143). $D_4^{19,6}$: 1,0897. $n_D^{19,6}$: 1,5306; $n_D^{19,6}$: 1,5349; $n_D^{19,6}$: 1,5455; $n_D^{19,6}$: 1,5546.



6. **1,2-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1,2-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäure** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel III. B. Bei der Hydrierung von α -Naphthoesäure in Eisessig bei Gegenwart von Platinoxid, neben 3,4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 427; *C.* 1928 I, 1185). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138°.

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_9 \cdot COCl$. Gelbliche Flüssigkeit. K_{P64} : 205—206° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 426; *C.* 1928 I, 1185).

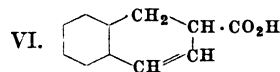
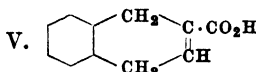
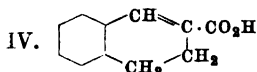
Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 200° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 428; *C.* 1928 I, 1185).

7. **3,4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 3,4-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel IV (E I 270). B. Durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf γ -Phenyl- α -oxymethylen-buttersäure-äthylester und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender alkoholischer Kalilauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 145). Aus Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 1296) beim Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol auf 190—200°, neben anderen Produkten (HÜCKEL, GOTHE, *B.* 57, 1289). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 118—119° (v. AU., M.), 120° (H., G.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. K_{P12} : 159—160° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 145). D_4^{18} : 1,0950. n_D^{18} : 1,5713; n_D^{18} : 1,5792; n_D^{18} : 1,6004; n_D^{18} : 1,6217.

8. **1,4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1,4-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel V (H 643; E I 270). F: 162° bis 163° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 144).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen der Säure mit alkoh. Salzsäure (COLVER, NOYES, *Am. Soc.* 43, 902) oder mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 144). — Grünlichgelbes Öl. K_{P16} : 172° (C., N.); K_{P12} : 163° (v. AU., M.). D_4^{18} : 1,1155 (C., N.); D_4^{18} : 1,1061 (v. AU., M.). n_D^{18} : 1,5488; n_D^{18} : 1,5540; n_D^{18} : 1,5668 (v. AU., M.); n_D^{18} : 1,5735; n_D^{18} : 1,5691; n_D^{18} : 1,5665 (C., N.). — Liefert beim Kochen mit Acetessigester und der berechneten Menge Natriumäthylat in absol. Alkohol geringe Mengen 2,4-Dioxo-1,2,3,4,9,10,11,12-oktahydro-anthracen-carbonsäure-(1)-äthylester (C., N.).



9. **1,2-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1,2-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel VI. Inakt. Form (H 643; E I 270). F: 101° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 144).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. K_{P12} : 152—153° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 144). $D_4^{17,9}$: 1,0868. $n_D^{17,9}$: 1,5459; $n_D^{17,9}$: 1,5513; $n_D^{17,9}$: 1,5653; $n_D^{17,9}$: 1,5781.

10. **α -Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (α -Dihydro- β -naphthoesäure) vom Schmelzpunkt 140—141°** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. B. Neben geringen Mengen eines bei 132—133° schmelzenden Isomeren (s. u.) bei der Hydrierung von β -Naphthoesäure bei Gegenwart von Platinoxid in Eisessig (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 426; *C.* 1929 I, 2049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140—141°.

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_9 \cdot COCl$. Flüssigkeit. K_{P25} : 181—182° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 426; *C.* 1929 I, 2049).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. Schuppen (aus verd. Methanol). F: 191° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 426; *C.* 1929 I, 2049).

11. **α -Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (α -Dihydro- β -naphthoesäure) vom Schmelzpunkt 132—133°** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2H$. B. s. o. bei dem bei 140—141° schmelzenden Isomeren. — F: 132—133° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 425; *C.* 1929 I, 2049).

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_9 \cdot COCl$. Flüssigkeit. Kp_{25} : 182° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 427; *C.* 1929 I, 2049).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. F: $133-134^\circ$ (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 427; *C.* 1929 I, 2049).

12. **1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 644). Liefert beim Kochen mit Oxalester und Kaliumäthylat-Lösung 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)-oxalylsäure-(3)-diäthylester (WISLIGENUS, HENTRICH, *A.* 486, 30).

13. **1 (oder 3)-Methyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CO}_2H) \end{array} \cdot CH$ oder $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{CO}_2H) \end{array} \cdot CH$.

Methylester $C_{12}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Behandlung von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-methylester (S. 439) mit Methyljodid in Kaliummethylat-Lösung (WISLIGENUS, MAUTHE, *A.* 486, 33). — Gelbliches Öl. Kp_{14} : 127° . — Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht 1-Methyl-inden.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (WISLIGENUS, MAUTHE, *A.* 486, 33). — Kp_{18} : $132-136^\circ$. — Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge entsteht 1-Methyl-inden.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2$.

1. **3-Methyl-4-phenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), γ -Methyl-cinnamylidenessigsäure** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von α -Methyl-zimtaldehyd mit Malonsäure und Pyridin (v. AUWERS, *J. pr.* [2] 105, 380). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit siedender 20%iger Natronlauge (v. AU.). — Prismen (aus starker Essigsäure). F: $108-110^\circ$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von α -Methyl-zimtaldehyd mit Bromessigester und Zinkspänen in trockenem Benzol und Behandeln des entstandenen β -Oxy- γ -methyl- α - β -dihydro-cinnamylidenessigsäure-äthylesters mit siedender Salzsäure (1 : 1) oder besser mit entwässelter Oxalsäure bei 120° (v. AUWERS, *J. pr.* [2] 105, 380). Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. AU.). — Öl. $D_{15.4}^{20}$: 1,0389; $D_{15.3}^{20}$: 1,0387. n_D^{20} : 1,5901; $n_{D,56}^{20}$: 1,6010; n_D^{20} : 1,6318; n_D^{20} : 1,6655. Brechungsindices bei $18,4^\circ$: v. AU.

2. **2-Methyl-4-phenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), β -Styryl-croton-säure β -Methyl-cinnamylidenessigsäure** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Bei 160° schmelzende Form¹⁾ (E I 271). F: 160° (KUHN, HOFFER, *B.* 65 [1932], 654, 658), $156-157^\circ$ (v. AUWERS, *J. pr.* [2] 105, 380).

E I 271, Z. 24 v. o. nach „Salzsäure“ füge ein „und nachfolgenden Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge“.

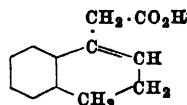
Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nicht destillierbares Öl. $D_{15.3}^{20}$: 1,0434; $D_{15.1}^{20}$: 1,0384 (v. AUWERS, *J. pr.* [2] 105, 380). n_D^{20} : 1,5885; $n_{D,56}^{20}$: 1,5994; n_D^{20} : 1,6301; n_D^{20} : 1,6638. Brechungsindices bei $18,2^\circ$: v. AU.

3. **5-Phenyl-pentadien-(2.4)-carbonsäure-(2), α -Cinnamyliden-propion-säure, α -Methyl-cinnamylidenessigsäure** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen der Säure (E I 271) mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, *J. pr.* [2] 105, 379). — $D_{15.7}^{20}$: 1,0421; $D_{15.7}^{20}$: 1,0391. n_D^{20} : 1,6026; $n_{D,56}^{20}$: 1,6155; n_D^{20} : 1,6528; n_D^{20} : 1,6959. Brechungsindices bei 22° : v. AU.

4. **3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1), Δ^1 -Dihydro-naphthyl-(1)-essigsäure** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. B.

Neben niedrigerschmelzender und geringen Mengen höherschmelzender Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure (S. 445) beim Aufbewahren von 1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(1) im Vakuum über Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* 58, 713, 716) oder bei der Umsetzung von α -Tetralon mit Bromessigsäure-äthylester und Zink in Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentoxyd



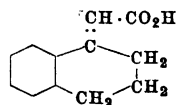
¹⁾ Ein bei $123,5-124,5^\circ$ schmelzendes Stereoisomeres wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [I. I. 1930] von KUHN, HOFFER (*B.* 65, 658) beschrieben.

in Benzol auf dem Wasserbad oder mit Ameisensäure bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Verseifung (SCH., B. 58, 713, 717; vgl. v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, B. 55, 3672). Wurde einmal aus niedrigerschmelzender Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure beim Bestrahlen einer alkoh. Lösung mit ultraviolettem Licht erhalten (SCH., B. 58, 718). Vgl. a. Bildung des Äthylesters (s. u.). Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, worin Δ^1 -Dihydronaphthyl-(1)-essigsäure am leichtesten, höherschmelzende Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure am schwersten löslich ist, oder bequemer durch teilweise Neutralisation mit Natriumdicarbonat-Lösung, wobei Δ^1 -Dihydronaphthyl-(1)-essigsäure zuerst gelöst wird, und Krystallisation der ungelöst bleibenden Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure vom Schmelzpunkt 90—92° aus Petroläther (SCH., B. 58, 717, 718). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—106° (SCH.). — Spaltet beim Erhitzen auf ca. 152—153° sowie beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Kohlendioxyd ab unter Bildung von 1-Methyl-3,4-dihydro-naphthalin (SCH., B. 58, 718, 720). Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium in alkal. Lösung 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(1) (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 3,4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) sowie aus niedrigerschmelzender Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure (s. u.) beim Behandeln mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (SCHROETER, B. 58, 718). — Kp_{14} : 172°; Kp_{16} : 176°. D_4^{20} : 1,0828. n_D^{20} : 1,5473. n_D^{25} : 1,5525; n_D^{26} : 1,5662 (aus der im Original angegebenen Mol.-Refr. berechnet).

5. **Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure**, 5-Tetralylen-essigsäure $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

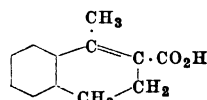
a) **Höherschmelzende Form** $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_{10} : CH \cdot CO_2H$. B. s. im Artikel 3,4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) (S. 444). — F: 163—164° (SCHROETER, B. 58, 717). Sehr schwer löslich in heißem Wasser.



b) **Niedrigerschmelzende Form** $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_{10} : CH \cdot CO_2H$. B. s. im Artikel 3,4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) (S. 444). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—92° (SCHROETER, B. 58, 717). Schwer löslich in heißem Wasser und in Petroläther. — Spaltet beim Erhitzen auf 140° sowie beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Kohlendioxyd ab unter Bildung von 1-Methylen-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin. Lagert sich in alkoh. Lösung bei Belichtung mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe anscheinend in 3,4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) um. Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in siedendem Äther den entsprechenden Äthylester (s. u.); beim Behandeln der Säure mit alkoh. Schwefelsäure erhält man den Äthylester der 3,4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_{10} : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — $Kp_{0,5}$: 145°; D_4^{20} : 1,078; n_D^{20} : 1,5497; n_D^{25} : 1,5546; n_D^{26} : 1,5695 (aus der im Original angegebenen Mol.-Refr. berechnet) (SCHROETER, B. 58, 718, 719).

6. **1-Methyl-3,4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2)**, **1-Methyl-3,4-dihydro-naphthoesäure-(2)** $C_{13}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von α -[β -Phenäthyl]-acetessigsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure bei -15° bis -20° (v. AUWERS, MÖLLER, J. pr. [2] 109, 146). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 129—130°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. — Wird durch Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° in 1-Methylnaphthalin-carbonsäure-(2) verwandelt (v. AU., M.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium-amalgam in Natronlauge 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (v. AU., M.). Bei der Destillation des Bariumsalses mit trockenem Natriummethyolat im Vakuum entsteht hauptsächlich 1-Methylnaphthalin (v. AUWERS, B. 58, 151 Anm. 5).



Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{13} : 173° (v. AUWERS, MÖLLER, J. pr. [2] 109, 147). D_4^{15} : 1,0937; D_4^{16} : 1,0906. n_D^{15} : 1,5687; $n_D^{15,5}$: 1,5758; n_D^{16} : 1,5944; n_D^{17} : 1,6131. Brechungsindices bei 15,6°: v. AU., M. — Wird durch Schwefelsäure auch in der Kälte leicht verseift (v. AU., M., J. pr. [2] 109, 128).

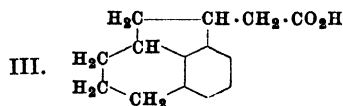
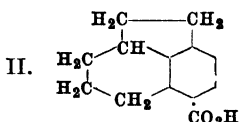
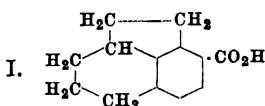
7. **1 (oder 3) - Äthyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(CO_2H) \end{smallmatrix} CH$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(CO_2H) \end{smallmatrix} CH$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_9H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester mit Äthylbromid in Gegenwart von Kaliumäthylat (WISLICENUS, MAUTNER, A. 486, 34). — Kp_{15} : 148—150°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Äthylinden. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunrote Färbung.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_2$.

1. **6.7.8.9-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* Neben überwiegenden Mengen 6.7.8.9-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5) beim Behandeln von 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUEHMANN, *B.* 53, 1162). — Schmilzt unscharf zwischen 170° und 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4).

2. **6.7.8.9-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5)** $C_{13}H_{14}O_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, HAHN, SEEMANN, *B.* 55, 1690. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 206° (v. B., KIRSCHBAUM, SCHUEHMANN, *B.* 53, 1162). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4).

**6. Carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_2$.**

1. **4-Phenyl-heptadien-(1.6)-carbonsäure-(4), Diallyl-phenyl-essigsäure** $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2 \cdot CO_2H$.

Diallyl-phenyl-acetamid $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (LUMIÈRE, PERRIN, *C. r.* 183, 618). — F: 75°. — Pharmakologische Wirkung: L., P.

Diallyl-phenyl-acetonitril, α, α -Diallyl-benzylcyanid $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2 \cdot CN$. *B.* Neben geringeren Mengen Allyl-phenyl-acetonitril beim Behandeln von Benzylcyanid mit Natriumamid und mit Allylbromid (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 272). — Ist nicht näher beschrieben.

2. **Cyclohexyliden-phenylessigsäure** $C_{14}H_{16}O_2 = H_2C \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

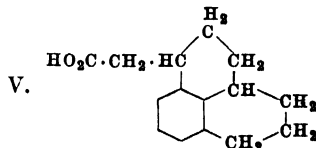
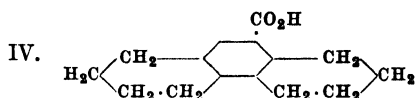
Cyclohexyliden-phenylacetonitril $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(C_6H_5) \cdot CN$ (E I 273). F: 28° (McRAE, MANSKE, *Soc.* 1928, 489). $K_{P_{25}}$: 192—193° (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2446); $K_{P_{12}}$: 176—178° (McR., M.). D_4^{25} : 1,0298; n_D^{25} : 1,5634 (B., K.). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol α -[1-Cyan-cyclohexyl]-phenylacetonitril (McR., M.).

3. **3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-essigsäure-(1)**, Tetraphthylessigsäure $C_{14}H_{16}O_2$, Formel III. *B.* Durch alkal. Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, RATH, *B.* 61, 959). — F: 108°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser.

Äthylester $C_{16}H_{20}O_2 = C_{13}H_{13} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthyliden-essigsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 200° (v. BRAUN, RATH, *B.* 61, 959). — Dickliche Flüssigkeit. $K_{P_{14}}$: 196°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-[β -Oxy-äthyl]-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen (E II 6, 564).

7. Carbonsäuren $C_{15}H_{18}O_2$.

1. **1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren-carbonsäure-(9), Oktanthren-carbonsäure-(9)** $C_{15}H_{18}O_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 9-Chloracetyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren mit alk. Natriumhypochlorit-Lösung (SCHROETER, *B.* 57, 2031). Aus Oktanthren, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (SCH.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239—240°. Schwer löslich in Wasser, Methanol, Benzol, Äther und Petroläther.



2. **4.5.6.12-Tetrahydro-perinaphthindan-essigsäure-(1), 4.5-Trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure**, Hexahydrobenzonaphthylessigsäure $C_{15}H_{18}O_2$, Formel V. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, RATH, *B.* 61, 961). — Krystalle. F: 93°. $K_{P_{13}}$: 220—222°. — Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid

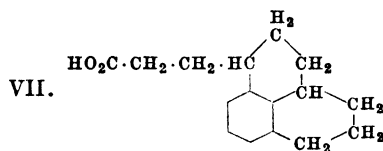
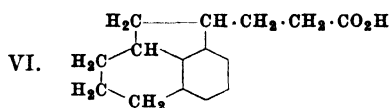
und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 1-Oxo-5.6-trimethylen-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

Äthylester $C_{17}H_{22}O_2 = C_{13}H_{15} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Hydrierung von 7.8.9.10-Tetrahydro-perinaphthinden-essigsäure-(3)-äthylester in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck (v. BRAUN, RATH, B. 61, 961). — Dicke Flüssigkeit. K_{P14} : 196°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-[β -Oxy-äthyl]-2.3.4.5.6.12-hexahydro-perinaphthinden (E II 6, 565).

3. **β -[3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthenyl-(1)]-propionsäure**, β -Tetraphthylpropionsäure $C_{16}H_{18}O_2$, Formel VI. B. Aus dem Nitril durch Verseifung (v. BRAUN, RATH, B. 61, 959). — Krystalle. F: 97°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser.

Chlorid $C_{16}H_{17}OCl = C_{12}H_{13} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, RATH, B. 61, 959). — K_{P14} : 215—220° (unter geringer Zersetzung). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1-Oxo-4.5-methylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (E II 7, 343).

Nitril $C_{15}H_{17}N = C_{12}H_{13} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus 1-[β -Brom-äthyl]-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen und Kaliumcyanid (v. BRAUN, RATH, B. 61, 959). — Krystalle von schwachem Geruch. F: 38°. K_{P16} : 205°.



8. Carbonsäuren $C_{16}H_{20}O_2$.

4.5.6.12-Tetrahydro-perinaphthindan-[β -propionsäure]-(1), β -[4.5-Trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure, Hexahydrobenzophthylpropionsäure $C_{16}H_{20}O_2$, Formel VII. B. Aus dem Nitril durch Verseifung mit konz. Salzsäure bei 140° (v. BRAUN, RATH, B. 61, 962). — F: 118°. K_{P12} : 238—240°. — Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5-Oxo-1.2.3.4.5.8.9.10.11.16-dekahydro-pyren.

Nitril $C_{15}H_{19}N = C_{13}H_{15} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus 1-[β -Brom-äthyl]-2.3.4.5.6.12-hexahydro-perinaphthinden und Kaliumcyanid in viel Alkohol (v. BRAUN, RATH, B. 61, 962). — K_{P12} : 212° bis 214°.

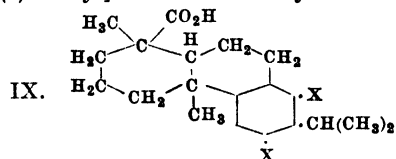
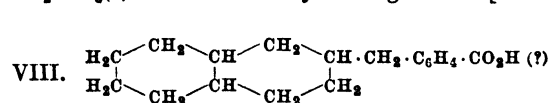
9. Carbonsäuren $C_{17}H_{22}O_2$.

1.2.2-Trimethyl-3-styryl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Benzyliden-d-campholsäure $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$ (E I 274). B. Aus dem Lacton der 1.2.2-Trimethyl-3-[β -brom- α -oxy- β -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) und aus dem Lacton der 3-Oxy-1.2.2-trimethyl-3-[β -brom- β -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) beim Behandeln mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (RUFF, SULGER, *Helv.* 6, 439, 441). — Liefert bei längerem Aufbewahren mit Brom das Lacton der 3-Oxy-1.2.2-trimethyl-3-[β -brom- β -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (R., S., *Helv.* 6, 440).

10. Carbonsäuren $C_{18}H_{24}O_2$.

2-[Dekahydronaphthyl-(2)-methyl]-benzoesäure(?), 2-[2-Carboxybenzyl]-dekalin(?) $C_{18}H_{24}O_2$, Formel VIII.

Methylester, 2-[2-Carbomethoxy-benzyl]-dekalin(?) $C_{19}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?). B. Durch Hydrierung von 2-[Tetralyl-(6)-methyl]-benzoesäure-methylester in



Gegenwart von Nickel bei 180—200° unter Druck (SCHROETER, B. 54, 2246). — Zähflüssiges Öl. K_{P15} : 222°. — Gibt bei der Verseifung eine sirupöse, beim Aufbewahren teilweise erstarrende Säure.

11. Carbonsäuren $C_{20}H_{28}O_2$.

1.12-Dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthren-carbonsäure-(1), Dehydroabietinsäure $C_{20}H_{28}O_2$, Formel IX auf S. 447 ($X = H$). Zur Konstitution vgl. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 163. — B. Dehydroabietinsäure bildet sich neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von Abietinsäure oder Kolophonium unter verschiedenen Bedingungen (vgl. die S. 427 zitierte Literatur) und läßt sich z. B. aus der beim Erhitzen von Abietinsäure mit Palladiumkohle auf 250° entstehenden „Pyroabietinsäure“ isolieren (F., C., *Am. Soc.* 60, 2633); sie bildet ferner einen Bestandteil der „Pinabietinsäure“ aus Tallöl (vgl. S. 424) (HASSELSTROM, McPIERSON, HOPKINS, *Paper Trade J.* 110, Nr. 4, S. 41; C. 1940 I, 2553). — Kristalle (aus wäBr. Alkohol). F: $173-173,5^\circ$ (korr.); $[\alpha]_D^{25} + 62^\circ$ (Alkohol; c = 2,3) (F., C., *Am. Soc.* 60, 2634).

6.8-Dinitro-dehydroabietinsäure, Dinitroabietinsäure $C_{20}H_{26}O_6N_2$, Formel IX auf S. 447 ($X = NO_2$). Zur Konstitution vgl. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 165. — B. Beim Nitrieren von Dehydroabietinsäure oder Dehydroabietinsäure enthaltenden Gemischen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (F., C., *Am. Soc.* 60, 167; vgl. JOHANSSON, *Ark. Kemi* 6 [1917], Nr. 19; C. 1918 II, 1028; VIRTANEN, A. 424, 205). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unschärf bei $178-184^\circ$ (J.), $178-185^\circ$ (Zers.) (F., C.), $190-193^\circ$ (V.). $[\alpha]_D^{25} + 49^\circ$ (Aceton) (F., C.). Löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol sowie in Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff (J.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (J.) oder mit Zinn und Salzsäure in Eisessig (V.) (nicht rein erhaltene) 6.8-Diamino-dehydroabietinsäure (Nadeln; F: ca. 280°). — Ammoniumsalz. Nadeln (V.). — Natriumsalz und Kaliumsalz. Lichtempfindliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther (J.; V.). — Silbersalz $AgC_{20}H_{26}O_6N_2$. Lichtempfindliche Nadeln. F: 220° (J.). Etwas löslich in Alkohol (V.). — Calciumsalz und Bariumsalz. Krystallinisch (V.). — Verbindung mit Naphthalin $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{10}H_8$. Schmilzt unter Zersetzung bei 110° bis 117° (J.). — Verbindung mit Anthracen $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{14}H_{10}$. F: $244-246^\circ$ (J.). — Verbindung mit Phenanthren $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{14}H_{10}$. F: $235-236^\circ$ (J.). — Verbindung mit Reten $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{18}H_{18}$. F: $234-238^\circ$ (J.).

Methylester $C_{21}H_{28}O_6N_2 = C_{19}H_{25}(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 6.8-Dinitro-dehydroabietinsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Methanol, beim Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in Alkohol (VIRTANEN, A. 424, 207) und bei der Einw. von Diazomethan in Äther (FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 167). — Nadeln (aus Äther). F: $189-189,5^\circ$ (korr.) (F., C.), $192-193^\circ$ (LITTMANN, *Am. Soc.* 60, 1420). $[\alpha]_D^{25} + 53^\circ$ (Aceton; p = 1) (F., C.).

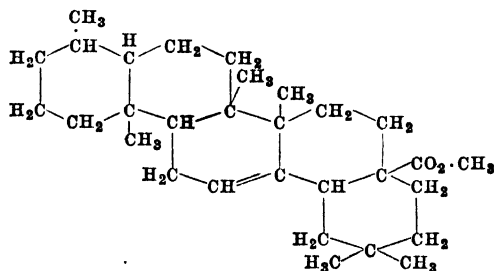
Äthylester $C_{22}H_{30}O_6N_2 = C_{19}H_{25}(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 6.8-Dinitro-dehydroabietinsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung (JOHANSSON, *Ark. Kemi* 6 [1917], Nr. 19; C. 1918 II, 1029) oder beim Behandeln des Silbersalzes mit Äthyljodid (J.; VIRTANEN, A. 424, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: $156-158^\circ$ (J.), $160-162^\circ$ (V.). $[\alpha]_D^{25} + 42^\circ$ (Aceton; p = 3) (V.).

12. Carbonsäuren $C_{24}H_{36}O_2$.

Choladiensäuren $C_{24}H_{36}O_2$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

13. Carbonsäuren $C_{30}H_{46}O_2$.

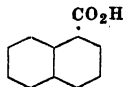
Hedragansäure-methylester $C_{30}H_{46}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung vgl. JACOBS, FLECK, *J. biol. Chem.* 88 [1930], 153; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Hederagenin (Syst. Nr. 1117) und bei Hedragonsäure (Syst. Nr. 1297) zitierte Literatur. — B. Bei $1/3-1$ -stdg. Kochen von Hedragonsäure-methylester (Syst. Nr. 1297) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* 69, 649; TSUDA, ICHIKAWA, B. 72 [1939], 722); längeres Kochen ist wegen weitergehender Umwandlungen zu vermeiden (J., G.). — Rhomben (aus Aceton). F: 190° bis 191° ; $[\alpha]_D^{25} + 82^\circ$ (Pyridin; c = 1) (J., G.). Prismen (aus Methanol); F: $183-185^\circ$ (Ts., I.). Ein isomerer Methylester $C_{30}H_{46}O_2$ wird bei Ketohedragonsäure-methylester (Syst. Nr. 1320) abgehandelt.



[BAUMANN]

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.1. Carbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. **Naphthalin-carbonsäure-(1), Naphthoesäure-(1), α-Naphthoesäure** $C_{11}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 647; E I 274). B. α-Naphthoesäure kann aus 1-Brom-naphthalin, Kaliumcyanid und Kupfer(I)-cyanid (ROSENMUND, STRUCK, B. 52 [1919], 1755; Ro., D.R.P. 327049; C. 1921 II, 73; *Frdl.* 13, 270) auch durch Erhitzen in Äthylenglykol-Lösung im offenen Gefäß erhalten werden (LOEVENICH, LOESER, B. 60, 322). Entsteht ferner bei längerem Kochen von 1-Chloracetylnaphthalin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, B. 62, 655). Beim Erhitzen von α-Naphthonitril mit 100%iger Phosphorsäure auf 170—175° (BERGER, OLIVIER, R. 46, 603). — Zur Darstellung aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd (H 647; E I 274) vgl. noch RAIFORD, GREIDER, *Am. Soc.* 46, 432; BLICKE, *Am. Soc.* 49, 2846; WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* 51, 3364; GILMAN, ST. JOHN, SCHULZE, *Org. Synth.* Coll. Vol. II [1943], 425. Vgl. a. Darstellung des Nitrils, S. 450. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc. [A]* 111, 368; C. 1926 II, 536. Schmelzdiagramm des binären Systems mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Eutektikum bei ca. 110° und ca. 60 Gew.-% α-Naphthoesäure): PFEIFFER, A. 440, 283, 288. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig α-Naphthoesäure zeigen bei Ultraviolett-Beleuchtung blaue Fluoreszenz und gelbgrünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOS, B. 56, 659). Einfluß auf die Inversion der Saccharose: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 682; C. 1921 I, 131.



Geschwindigkeit der Oxydation von α-Naphthoesäure durch Permanganat in verd. Natronlauge bei etwa 18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 658; C. 1931 II, 428. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig wurden bei der Einw. von 2 Atomen Wasserstoff 3,4-Dihydro-naphthoesäure-(1) und 1,2-Dihydro-naphthoesäure-(1), bei der Aufnahme von 4 Atomen 5,6,7,8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) und eine wahrscheinlich nicht einheitliche Tetrahydronaphthoesäure vom Schmelzpunkt 134—135°, bei vollständiger Hydrierung Dekahydro-α-naphthoesäure erhalten (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 421; C. 1928 I, 1185). Gibt bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser α-Naphthyl und α-Naphthoin (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2767). Liefert bei längerem Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in verdünnter essigsaurer Lösung neben anderen Produkten (durch Überführung in entsprechende Halogen-naphthoesäuren nachgewiesene) 5-Hydroxymercuri-naphthoesäure-(1) und 8-Hydroxymercuri-naphthoesäure-(1) (WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* 51, 3365). Geschwindigkeit der Veresterung durch wasserfreies und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° oder ohne Katalysator bei 183°: KAILAN, KRAKAUER, *M.* 49, 365, 381. — Pharmakologische Wirkung: H. STAUB in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 410. — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation der Säure und des Thallium(I)-salzes: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 397.

$NH_4C_{11}H_7O_2$. Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin 2 Mol Methan (KÜHN, MACHEMER, B. 61, 126). — $AgC_{11}H_7O_2$. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,0060, in Alkohol: 0,0016 Mol/l (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* 39, 122; *Chem. Abstr.* 22 [1928], 1886). — $UO_2(C_{11}H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Gelb, krystallinisch. Zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 200° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 272). Löslich in Aceton, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

α-Naphthoesäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 648; E I 274). Kp: 310—311°; D_4^{17} : 1,1270 (v. AUWERS, FRÜHLING, A. 422, 196, 200). n_D^{17} : 1,5891; n_D^{19} : 1,5966; n_D^{27} : 1,6177; n_D^{47} : 1,6377 (v. AU., F.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Gemisch aus 1-Methyl-5,6-(oder 7,8)-dihydro-naphthalin und 1-Methyl-5,8-dihydro-naphthalin (E II 5, 461, Z. 30 v. o.) (DE POMMERAU, C. r. 172, 1503; *Bl.* [4] 31, 695; vgl. VESELY, KAPP, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 3, 449; C. 1931 II, 3474). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von Magnesium in Äther in Stickstoffatmosphäre bei 50° viel Diphenyl-α-naphthyl-carbinol, etwas α,α'-Diphenyl-α,α'-di-α-naphthyl-äthylenglykol und wenig Diphenyl (HATT, *Soc.* 1929, 1627).

α-Naphthoesäure-1-menthylester $C_{21}H_{30}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 648). $[M]_D^{25}$: —247° (Alkohol; c = 9), —273° (Benzol; c = 5), —222° (Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion in Benzol und Chloroform: BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1503; R., Sr., Br., *Soc.* 1929, 2523.

α-Naphthoesäure-phenylester $C_{17}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus α-Naphthoylechlorid und Phenol in verd. Natronlauge (BLICKE, *Am. Soc.* 47, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98° bis 99°. — Liefert beim Schütteln mit Natrium in Äther + Benzol unter Luftabschluß und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser α-Naphthoesäure, Phenol und andere Produkte.

α -Naphthoesäure-anhydrid $C_{12}H_{10}O_3 = (C_{10}H_7 \cdot CO)_2O$ (H 648). B. Beim Behandeln von α -Naphthoylchlorid mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Pyridin bei Gegenwart von wenig Wasser (BLICKE, *Am. Soc.* 49, 2848). — F: 145—146°.

α (oder β)-Naphthoesäureester des inakt. 1-Dimethylamino-2-methyl-butanois-(2) $C_{18}H_{23}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ s. S. 454.

α -Naphthoesäure-chlorid, α -Naphthoylchlorid $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_7 \cdot COCl$ (H 648; E I 275). F: 22° (SHOESMITH, GUTHRIE, *Soc.* 1928, 2332). Kp: 297°; Kp₂₃: 187° (RAIFORD, GREIDER, *Am. Soc.* 46, 432). Bei der Destillation bildet sich ein teerartiger Rückstand (R., GR.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol α -Naphthaldehyd; wird kein Lösungsmittel angewandt, so entsteht hauptsächlich Naphthalin (SH., GU.). Bei der Umsetzung mit 1,2-Dinatrium-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan (Syst. Nr. 2357) in Äther erhält man α -Naphthil und Tetraphenyläthylen (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 20).

α -Naphthoesäure-amid, α -Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 648; E I 275). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 48° und hoher Stromdichte [α -Naphthyl-methyl]-amin (Syst. Nr. 1733) (KINDLER, *Ar.* 1927, 402). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und wäbrig-alkoholischer Salzsäure α -Naphthyl-carbinol (WEST, *Am. Soc.* 42, 1663).

α -Naphthoesäure-nitril, α -Naphthonitril, α -Naphthylcyanid, 1-Cyan-naphthalin $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot CN$ (H 649; E I 275). B. Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute beim Erwärmen von α -Naphthamid mit PCl_5 (BLICKE, *Am. Soc.* 49, 2848). — Darstellung durch Erhitzen von 1-Brom-naphthalin mit Kupfer(I)-cyanid und Pyridin auf 215—225°: NEWMAN, *Org. Synth.* 21 [1941], 89; vgl. N., *Am. Soc.* 59 [1937], 2472; durch Destillation von Natrium- α -naphthalinsulfonat mit Alkalicyaniden (H 647 bei α -Naphthoesäure): WEST, *Am. Soc.* 42, 1661; RUPE, BECHERER, *Helv.* 6, 882; WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* 51, 3364; durch Umsetzung von α -Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (H 647 bei α -Naphthoesäure): CLARKE, READ, *Am. Soc.* 46, 1002; PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175. — F: 37° (FR., E. A.), 37—38° (WEST), 38° (DE LASZLO, *Pr. roy. Soc. [A]* 111, 367; *C.* 1926 II, 536). Kp₁₂: 148° bis 149° (RU., B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1326,3 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* 148, 1604 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* 22, 397). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE L. Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2004.

Liefert beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser α -Naphthaldehyd (STEPHEN, *Soc.* 127, 1877). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Wasser + Alkohol + Essigester bildet sich α -Naphthaldehyd neben [α -Naphthyl-methyl]-amin, Bis- $[\alpha$ -naphthyl-methyl]-amin und braunen Harzen (RUPE, BECHERER, *Helv.* 6, 882; R., D.R.P. 429042; *Frdl.* 15, 328); bei Anwendung größerer Mengen Lösungsmittel wird α -Naphthaldehyd weiter zu α -Naphthyl-carbinol reduziert (R., B.). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei ca. 190° und 20 Atm. erhält man [α -Naphthyl-methyl]-amin und etwas Bis- $[\alpha$ -naphthyl-methyl]-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1996). Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 170—175° α -Naphthoesäure (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 603). Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff tritt keine Veresterung ein (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175).

$2C_{11}H_7N + BeCl_2$. Blaßgelbe Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Benzin; löst sich in Wasser unter Zersetzung (FRICKE, RODE, *Z. anorg. Ch.* 152, 354).

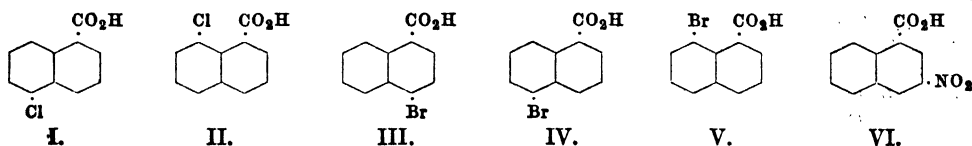
α -Naphthoesäure-amidin, α -Naphthamidin $C_{11}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(NH) \cdot NH_2$. B. Durch Reduktion von 3- α -Naphthyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* 53, 823). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 154°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin, schwer in Äther, löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Chloroform. — Hydrojodid $C_{11}H_{10}N_2 + HI$. — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_9$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 223° (Zers.).

5-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl$, Formel I (H 651). B. Neben 8-Chlor-naphthoesäure-(1) beim Kochen von α -Naphthoesäure mit Quecksilber(II)-acetat in verdünnter essigsaurer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Chlor in Eisessig, zuletzt bei Siedetemperatur (WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* 51, 3366). — F: 241—242°.

8-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl$, Formel II (H 651; E I 276). B. s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Behandeln von Anhydro-[8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Chlor (WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 3366). Beim Schmelzen des 1-Menthylesters mit Kaliumhydroxyd bei 180° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2522). — F: 171—171,5° (WH., F.), 168° (R., SP., B.).

1-Menthylester $C_{21}H_{26}O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 8-Nitro-naphthoesäure-(1) in Benzol unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 1-Menthol auf 60° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2521). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 131,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und warmem Alkohol. $[M]_D^{25}$: —140,5° (Benzol; $c = 5$), —152° (Chloroform; $c = 4,4$); $[M]_{700}^{25}$: —98,2° (Benzol), —105° (Chloroform).

4-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel III. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit einer Mischung gleicher Teile konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* 45, 1773). Beim Kochen von 4-Brom-1-methyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1841). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 217—220° (G., B.), 212° (M., S.). Löslich in Alkohol und Eisessig (G., B.).



Methylester $C_{11}H_9O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). *F*: 42°; *Kp*₁₅: 195° bis 200° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1841).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *F*: 42—43° (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* 45, 1773). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Nitril, 4-Brom-1-cyan-naphthalin $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_6Br \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Brom-naphthalin-diazoniumchlorid-(1) mit Kaliumkupfer(I)-cyanid in Wasser bei 80° (GOMBERG, BLICKE, *Am. Soc.* 45, 1773). — *F*: 102—103°. Löslich in Benzol und warmem Alkohol.

5-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel IV (H 652). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α -Naphthoesäure mit Quecksilber(II)-acetat in verdünnter essigsaurer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom und Natriumbromid in siedendem Eisessig (WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* 51, 3365). — *F*: 262° (SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* 1927, 3103), 248° bis 250° (WH., F.).

Chlorid $C_{11}H_6OClBr = C_{10}H_6Br \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 5-Brom-naphthoesäure-(1) auf dem Wasserbad (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* 47, 1119; SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* 1927, 3103). — Blättchen (aus Ligroin). *F*: 84° (RAL., L.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol 5-Brom-naphthaldehyd-(1) (SH., RU.).

Nitril, 5-Brom-1-cyan-naphthalin $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_6Br \cdot CN$ (H 652). Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + Wasser 5-Brom-naphthaldehyd-(1), [5-Brom-naphthyl-(1)-methyl]-amin und Bis-[5-brom-naphthyl-(1)-methyl]-amin (RÜPE, METZGER, *Helv.* 8, 843).

8-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Brom (WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* 51, 3366). — *F*: 176—179°.

x-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von x-Brom-1-methyl-naphthalin (E II 5, 462) mit Chromessigsäure (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1843). — Spieße (aus verd. Essigsäure). *F*: 215—216°.

3-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VI. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[3-nitro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Salzsäure (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1833). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 270,5—271,5°.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-naphthoesäure-(1) durch Einw. von Thionylchlorid und von absol. Alkohol (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1834). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Essigester). *F*: 87,5—88,5°. — Reagiert nicht mit Ammoniak.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-naphthoesäure-(1) durch Einw. von Thionylchlorid und von Ammoniak (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1834). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 280—280,8°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Tetrachlorkohlentstoff, Alkohol, Aceton, Benzol und Xylol, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VII auf S. 452 (H 652; E I 276). *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[4-nitro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Salzsäure (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1835). — *F*: 226° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2520), 225—226° (L., P., WH.).

Methylester $C_{13}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 107,5—108,5° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1835).

Äthylester $C_{15}H_{27}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 652). F: 57—58° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1835).

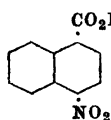
1-Menthylester $C_{21}H_{35}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Aus 4-Nitro-naphthoesäure-(1) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Thionylchlorid und 1-Menthol (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2520). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—63,5°. $[M]_{D,20}^{20}$: —212°; $[M]_D^{25}$: —246° (Benzol; c = 1,7)

5-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VIII (H 652). — Brucinsalz s. bei Brucin, Syst. Nr. 4578.

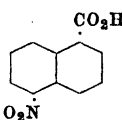
1-Menthylester $C_{21}H_{35}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 102,5° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2521). $[M]_{D,20}^{20}$: —197° (Benzol; c = 5), —183° (Chloroform; c = 5); $[M]_D^{25}$: —259° (Benzol), —240° (Chloroform). Ist triboluminescent. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 5-Nitro-naphthoesäure-(1) durch Einw. von Thionylchlorid und von Ammoniak (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1835). — Krystalle (aus Benzol). F: 235—236°.

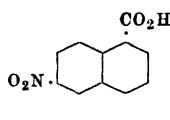
Nitril, 5-Nitro-1-cyan-naphthalin $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$ (H 653). B. Aus diazotiertem 5-Nitro-1-amino-naphthalin und Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (SCHOLL, *M.* 42, 408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (SCH.). Sublimierbar (SCH.). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + Wasser 5-Amino-naphthoesäure-(1)-nitril (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 840).



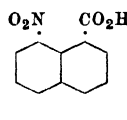
VII.



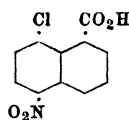
VIII.



IX.



X.



XI.

6-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel IX. B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Anhydro-[6-nitro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Salzsäure; Reinigung über den Äthylester (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1834). — Krystalle (aus Toluol oder durch Sublimation). F: 227—227,5°.

Äthylester $C_{15}H_{27}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5—112° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1834).

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. Cremefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 216,5° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1835).

8-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel X (H 653). F: 217° (korr.) (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2520). — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Benzol und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit 1-Menthol bei 60° 8-Chlor-naphthoesäure-(1)-1-menthylester. — Brucinsalz s. bei Brucin, Syst. Nr. 4578.

1-Menthylester $C_{21}H_{35}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 8-Nitro-naphthoesäure-(1) und 1-Menthol bei 140° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2521). — Krystalle (aus Petroläther). F: 122—123°. $[M]_D^{20}$: —504° (Schwefelkohlenstoff; c = 1,6), —672° (Benzol; c = 1,7), —333° (Chloroform; c = 1,7).

8-Chlor-5-nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_4NCl$, Formel XI. Diese Konstitution kommt der H 654 beschriebenen 8-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) von EKSTRAND (*J. pr.* [2] 38 [1888], 253) zu (RULE, PURSELL, BROWN, *Soc.* 1934, 169).

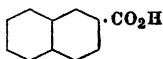
Thio- α -naphthoesäure-amid, Thio- α -naphthamid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$ (H 655). Liefert mit Dischwefeldichlorid in Äther unter Kühlung α -Naphthimino-iso- α -thionaphthamid (s. u.) und 3,4-Di- α -naphthyl-1,2,4-thiodiazol (Syst. Nr. 4502) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 152; *C.* 1925 II, 2206). — $2C_{11}H_7NS + HgCl_2$. F: 184° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 301; *C.* 1928 I, 1765).

N-[Thio- α -naphthoyl]- α -naphthamidin, α -Naphthimino-iso- α -thionaphthamid $C_{22}H_{19}N_2S = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_{10}H_7$. B. Aus Thio- α -naphthoesäure-amid und Dischwefeldichlorid in Äther unter starker Kühlung, neben 3,4-Di- α -naphthyl-1,2,4-thiodiazol (Syst. Nr. 4502) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 152; *C.* 1925 II, 2206). — Rotes Harz. Leicht löslich außer in Petroläther; löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert

bei der Oxydation mit 0,1 n-Jodlösung 3,4-Di-α-naphthyl-1,2,4-thiadiazol. — Hydrochlorid. Orangegelb, hygroskopisch. Zersetzlich.

Bis-[thio-α-naphthoyl]-disulfid $C_{22}H_{14}S_4 = [C_{10}H_7 \cdot CS \cdot S-]_2$ (H 655). Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger: WHITBY, SIMMONS, *Ind. eng. Chem.* 17, 933; C. 1926 I, 3434.

2. Naphthalin-carbonsäure-(2), Naphthoesäure-(2), β-Naphthoesäure $C_{11}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 656; E I 276). *B.* Bei längerem Kochen von 2-Chloracetyl-naphthalin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* 62, 655). Beim Leiten von β-Naphthonitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 247; *Bl.* [4] 27, 755). In geringer Menge beim Kochen von 2-Brom-naphthalin mit Kaliumcyanid, Kupfer(I)-cyanid und etwas Kupferpulver in wäßr. Glykol (LOEVENICH, LOESER, *B.* 60, 325) oder beim Erhitzen von 2-Brom-naphthalin mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (L., L.). In ca. 60%iger Ausbeute bei der Einw. von Kohlendioxyd auf β-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (GILMAN, ST. JOHN, *R.* 48, 744). — Darstellung durch Oxydation von Methyl-β-naphthyl-ke-ton mit Natriumhypochlorit-Lösung: NEWMAN, HOLMES, *Org. Synth.* 17 [1937], 65; Coll. Vol. II [1943], 428; vgl. FIESER, N., Ho., *Am. Soc.* 58 [1936], 1055. Zur Darstellung aus dem Nitril kocht man am besten 6—8 Stdn. mit 20—30%iger Kalilauge (COLVER, NOYES, *Am. Soc.* 43, 902).



Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] 111, 368; C. 1926 II, 536. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig β-Naphthoesäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung gelbgrünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOS, *B.* 56, 659). Einfluß auf die Zersetzung von Glucose durch Alkalien: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 683; C. 1921 I, 131. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in verd. Natronlauge bei ca. 18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 658; C. 1931 II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig je nach den Bedingungen zwei x-Dihydro-β-naphthoesäuren (F: 140—141° und 132—133°) (S. 443) (LEÓN, CHARRO, *Am. Soc. españ.* 26, 423; C. 1929 I, 2049), ar. Tetrahydro-β-naphthoesäure (L., CH.) oder eine bei 76—79° schmelzende, sterisch wahrscheinlich nicht einheitliche Dekahydro-β-naphthoesäure (vgl. S. 48, Z. 4 v. u.) (RANEDO, L., *Am. Soc. españ.* 25, 433; C. 1928 I, 1185). Gibt bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser β-Naphthil und nicht näher beschriebenes β-Naphthoin (vgl. E II 8, 257) (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2767). Bei der Bromierung (vgl. H 656) entsteht 5-Brom-naphthoesäure-(2) (GOLDSTEIN, MATTHEY, *Helv.* 21 [1938], 62). β-Naphthoesäure gibt bei der Nitrierung mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,42) bei 60—80° 5-Nitro-naphthoesäure-(2), 8-Nitro-naphthoesäure-(2) und Spuren von 1-Nitro-naphthoesäure-(2); die von EKSTRAND (*J. pr.* [2] 42, 273; 43, 409) beschriebenen x-Nitro-β-naphthoesäuren konnten nicht wieder erhalten werden (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 84). Nach DHAR (*Soc.* 117, 1004) entstehen bei der Einw. von überschüssiger Salpeterschwefelsäure x-Trinitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 215° (Zers.) und geringe Mengen einer x-Trinitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 220°. Geschwindigkeit der Veresterung durch wasserfreies und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° oder ohne Katalysator bei 183°: KAILAN, KRAKAUER, *M.* 49, 371, 381. — Pharmakologische Wirkung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 410. — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation der Säure und des Thallium(I)-salzes: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 397.

$UO_2(C_{11}H_7O_2)_2 \cdot H_2O$. Gelb, krystallinisch. Verändert sich wenig beim Erhitzen bis 300° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 273). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton.

β-Naphthoesäure-methylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 657; E I 277). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von β-Naphthonitril in siedendem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175).

β-Naphthoesäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 657; E I 277). *B.* Analog dem Methylester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 176). — F: 26°; Kp: 315—316° (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* 422, 196, 200). D_4^{20} : 1,1143; n_D^{20} : 1,5876; n_D^{25} : 1,5951; n_D^{30} : 1,6165; n_D^{35} : 1,6354 (v. AU., F.). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* 430, 206.

β-Naphthoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Protolytische Dissoziationskonstante k_w/k_b bei 25° (aus dem pH wäßr. Lösungen des Hydrochlorids): $2,99 \times 10^{-8}$ (FENWICK, GILMAN, *J. biol. Chem.* 84, 617, 624).

α (oder β) - Naphthoesäureester des inakt. 1 - Dimethylamino - 2 - methyl - butanols - (2) $C_{18}H_{23}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Etwas hygroskopische Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Löslich in Wasser und Alkohol (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 193; C. 1921 III, 796). Pharmakologische Wirkung: C., R. — Chloroaurat. F: 109—110°.

β -Naphthoesäure-chlorid, β -Naphthoylchlorid $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_7 \cdot COCl$ (H 657). B. Aus β -Naphthoesäure und Thionylchlorid (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 176, 214).

β -Naphthoesäure-amid, β -Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 657; E I 277). F: 197° (CLEMO, SPENCE, *Soc.* 1928, 2818).

β -Naphthoyl-di-leucyl-glycin $C_{18}H_{23}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus di-Leucyl-glycin in Sodalösung und β -Naphthoylchlorid in Äther (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 176, 214). — Stäbchen (aus Wasser). F: 193—194°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, sehr schwer löslich in Chloroform und Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., M., *H.* 176, 211.

β -Naphthoesäure-nitril, β -Naphthonitril, β -Naphthylcyanid, 2-Cyan-naphthalin $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot CN$ (H 659; E I 277). Darstellung durch Destillation von β -naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Cyaniden (H 656; E I 276 bei β -Naphthoesäure): COLVER, NOYES, *Am. Soc.* 43, 901; RUPE, BECHERER, *Helv.* 6, 882; durch Umsetzung von β -Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (H 656): PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175. — F: 68° (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* 44, 1814), 66° (Pf., E., A.; MAILHE, *Bl.* [4] 27, 755). $K_{p_{12}}$: 156—158° (R., B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1320,4 kcal/Mol (aus den Angaben von LEMOULT, *C. r.* 148, 1604 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* 22, 397). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc. [A]* 111, 367; C. 1926 II, 536. Die von O. FISCHER (C. 1908 II, 1406) beobachtete Kathodenlumineszenz ist auf Verunreinigung durch Anthracen zurückzuführen (MARSH, *Soc.* 1927, 130). Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2004.

Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol + Essigester Bis- $[\beta$ -naphthyl-methyl]-amin, $[\beta$ -Naphthyl-methylen]- $[\beta$ -naphthyl-methyl]-amin und sehr wenig β -Naphthaldehyd (RUPE, BECHERER, *Helv.* 6, 888; R., D.R.P. 429042; *Frdl.* 15, 328). Bei Anwendung größerer Mengen Lösungsmittel entsteht außerdem β -Naphthyl-carbinol, aber kein β -Naphthaldehyd (R., B.). Die Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei ca. 190° und 20 Atm. ergibt $[\beta$ -Naphthyl-methyl]-amin und wenig Bis- $[\beta$ -naphthyl-methyl]-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1997). Beim Leiten von β -Naphthonitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° entsteht β -Naphthoesäure (MAILHE, *C. r.* 171, 247; *Bl.* [4] 27, 755). β -Naphthonitril gibt beim Erwärmen mit wasserfreiem Hydrazin auf dem Wasserbad 3.6-Di- β -naphthyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4032) (E. MÜLLER, HERDEGEN, *J. pr.* [2] 102, 146). Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methylalkoholische oder äthylalkoholische Lösungen die entsprechenden Ester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175). Gibt bei 8-stdg. Kochen mit 2-Amino-phenol 2- β -Naphthylbenzoxazol (Syst. Nr. 4202) (SKRAUP, MOSER, *B.* 55, 1097).

β -Naphthoesäure-amidin, β -Naphthamidin $C_{11}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot C:(NH) \cdot NH_2$ (H 659). B. Durch Reduktion von 3- β -Naphthyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) (Syst. Nr. 4551) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* 53, 824). — Das Hydrochlorid gibt mit Äthoxymethylen-acetylaceton in siedender Natriumäthylat-Lösung geringe Mengen 4-Methyl-2- β -naphthyl-5-acetyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3573) (MITTER, PALIT, *J. indian chem. Soc.* 2, 67; C. 1926 I, 118). Bei der analogen Umsetzung mit Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester erhält man 4-Oxo-2- β -naphthyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3696) (M., Pa.). — Hydrojodid $C_{11}H_{10}N_2 + HI$ (Po., Z.-L.). — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (Po., Z.-L.).

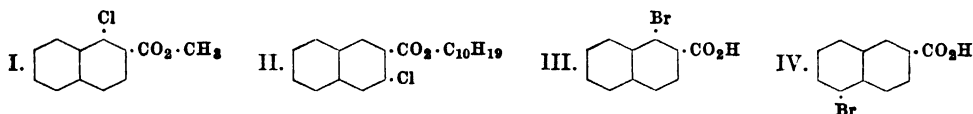
β -Naphthoesäure-hydrazid, β -Naphthoylhydrazin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 660). Gibt bei der Einw. von 2 Mol Kaliumeisen(III)-cyanid und 6 Mol wäßrig-alkoholischem Ammoniak β -Naphthaldehyd und β -Naphthaldehyd- β -naphthoylhydrazon (KALB, GROSS, *B.* 59, 737).

β -Naphthaldehyd - β -naphthoylhydrazon $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_{10}H_7$ (H 660). B. s. im vorangehenden Artikel.

1-Chlor-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_9O_2Cl$, Formel I. B. Beim Kochen von 1-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid mit absol. Methanol (KUHN, ALBRECHT, *A.* 465, 284). — Krystalle (aus Petroläther + Aceton in der Kälte). F: 44—48°. $K_{p_{12}}$: 186,5—189°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver und wenig Jod auf 290° und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2').

1-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{11}H_7OCl_2 = C_{10}H_6Cl \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit PCl_5 auf 210° (STROHBACH, *B.* 34 [1901], 4161; KUHN, ALBRECHT, *A.* 465, 284). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Äther). Sintert bei 48° , schmilzt bei 59 – $60,5^\circ$, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bei 64 – 65° (St.). K_{P100} : 226° (St.); K_{P11} : 199 – 200° (K., A.).

3-Chlor-naphthoesäure-(2)-1-mentylester $C_{21}H_{25}O_2Cl$, Formel II. *B.* Aus 3-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid (H 662) und 1-Menthol in Gegenwart von Pyridin (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2522). — Krystalle (aus Alkohol). F : $96,5^\circ$ (korr.). $[M]_D^{25}$: -237° (Benzol; $c = 4$), -191° (Chloroform; $c = 4$). Rotationsdispersion in Benzol und Chloroform: R ., SP ., BR . Ist triboluminescent. Leicht löslich in Petroläther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Methanol und Alkohol.



1-Brom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel III. *B.* Durch Oxydation von 1-Brom-naphtthaldehyd-(2) (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1859). — Nadeln (aus Eisessig). F : 186° .

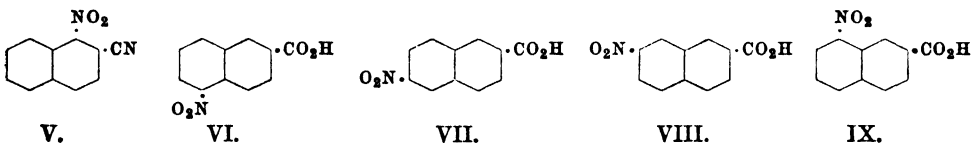
5-Brom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel IV. Diese Konstitution kommt der H 663 als α -Brom-naphthoesäure-(2) beschriebenen Verbindung zu (GOLDSTEIN, MATTHEY, *Helv.* 21 [1938], 62).

Nitril, 5-Brom-2-cyan-naphtthalin $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_5Br \cdot CN$ (H 663). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester, Alkohol und wenig Wasser 5-Brom-naphtthaldehyd-(2), [5-Brom-naphtthyl-(2)-methyl]-amin und sehr geringe Mengen Bis-[5-brom-naphtthyl-(2)-methyl]-amin (?) (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 845).

1-Nitro-naphthoesäure-(2)-nitril, 1-Nitro-2-cyan-naphtthalin $C_{11}H_6O_2N_2$, Formel V (H 663). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + Wasser 1-Aminonaphthoesäure-(2)-nitril (Syst. Nr. 1907) (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 842).

5-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VI (H 663). Zur Bildung bei der Nitrierung von β -Naphthoesäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 273) vgl. noch HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 85. — F : 291° .

Nitril, 5-Nitro-2-cyan-naphtthalin $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_5 \cdot CN$ (H 664). Reagiert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel analog 1-Nitro-naphthoesäure-(2)-nitril (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 841).



6-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VII. *B.* Durch Behandlung von diazotierter 6-Amino-naphthoesäure-(2) mit Natriumnitrit-Lösung und Kupferpulver (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 89). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F : 310° .

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Braungelbe Tafeln (aus Äthylacetat), Nadeln (aus Alkohol). F : 177° (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 89).

7-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VIII. *B.* Analog 6-Nitro-naphthoesäure-(2) (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 89). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F : 262° . Löslich in Eisessig, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Rosa Nadeln (aus Alkohol). F : 131° (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 89).

8-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel IX (H 664). Zur Bildung bei der Nitrierung von β -Naphthoesäure (H 664) vgl. noch HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 85. — F : 295° .

α -Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272° $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ (H 665). Entsteht entgegen den Angaben von EKSTRAND (*B.* 18, 1205; *J. pr.* [2] 48, 409) nicht bei der Nitrierung von β -Naphthoesäure (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 85).

α -Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 285° $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ (H 665). Entsteht entgegen den Angaben von EKSTRAND (*J. pr.* [2] 42, 304) nicht bei der Nitrierung von β -Naphthoesäure (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 85).

Äthylester einer nicht isolierten α -Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 665). Konnte nicht wieder erhalten werden; das Präparat von EKSTRAND (*J. pr.* [2] 48, 410) ist wahrscheinlich nicht identisch mit 7-Nitro-naphthoesäure-(2)-äthylester (HARRISON, ROYLE, *Soc.* 1926, 85).

α -Trinitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4 \cdot CO_2H$. α -Trinitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 215° (Zers.) und vom Schmelzpunkt 220° s. S. 453 im Artikel β -Naphthoesäure.

Thio- β -naphthoesäure $C_{11}H_8OS = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot OH$ bzw. $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot SH$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit kalter alkoholischer Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 76; *C.* 1927 I, 1301). — Tiefgelb, fest.

Thio- β -naphthoesäure-O-äthylester $C_{13}H_{12}OS = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf β -Naphthiminoäthyläther (H 658) in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 237; *C.* 1926 II, 1273). — Gelb, fest. Kp_{30} : 188—194°.

Thio- β -naphthoesäure-amid, Thio- β -naphthamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$ (H 666). *B.* Aus β -Naphthoesäure-nitril und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Alkalidisulfid in Alkohol bei 70° (KINDLER, *A.* 431, 204, 205). — F: 151° (K.). Schwer löslich in Wasser und Petroläther (K.). — Bestimmung durch Titration mit 0,1 n-alkoholischer Silbernitrat-Lösung: K., *A.* 450, 10. — $2C_{11}H_9NS + HgCl_2$. F: 221° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 301; *C.* 1928 I, 1765).

Dithio- β -naphthoesäureäthylester $C_{13}H_{12}S_2 = C_{10}H_7 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf nicht näher beschriebenen β -Naphthiminothioäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 81; *C.* 1927 I, 1302). — Tiefröte dicke Flüssigkeit. Kp_{45} : 200—205°.

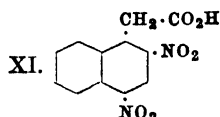
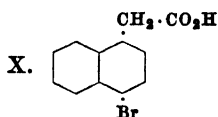
2. Carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$.

1. **α -Naphthylessigsäure** $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 666; E I 278). *B.* Aus α -Naphthyl-methylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* 51, 3477).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 278). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol β -[Tetralyl-(5)]-äthylalkohol (E II 6, 549) und Tetralyl-(5)-essigsäure (S. 418) (DE POMMEREAU, *C. r.* 175, 105). Kondensiert sich mit Oxalester in Gegenwart von Kalium-äthylat in Äther zu α -Naphthyl-oxalessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1343) (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* 436, 79).

Nitril, α -Naphthylacetonitril, α -Naphthylmethylcyanid $C_{13}H_9N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 667). *B.* Aus 1-Brommethyl-naphthalin und Natriumcyanid in wäbr. Alkohol (MAYER, SCHNECKO, *B.* 56, 1413). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin unter 25 Atm. Druck bei 110° geringe Mengen β -[Naphthyl-(1)]-äthylamin; oberhalb 110° entsteht Bis-[β -naphthyl-(1)-äthyl]-amin (M., SCH.). Gibt mit Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther unter Kühlung Oxymethylen- α -naphthylacetonitril (Syst. Nr. 1298) (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* 436, 72).

[4-Brom-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{12}H_9O_2Br$, Formel X. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1849). — Nadeln (aus Ligroin). F: 149—150°.



Chlorid $C_{12}H_9OClBr = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1849). — Gelbes Öl. Kp_{12} : 110—112°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5-Brom-1-oxo-acenaphthen (E II 7, 349).

Amid $C_{13}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 182° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1849).

Nitril $C_{13}H_9NBr = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Brom-1-brommethyl-naphthalin und Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1848). — Nadeln (aus Ligroin). F: 82°.

[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{12}H_8O_6N_2$, Formel XI. *B.* Beim Kochen von [2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-malonsäure-diäthylester mit Eisessig und ca. 48%iger Schwefelsäure (VESELY, PASTAK, *Bl.* [4] 37, 1448). — F: ca. 211° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Befeuchten mit Pyridin in 2,4-Dinitro-1-methyl-naphthalin und Kohlendioxyd.

Äthylester $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von [2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-malonsäure-diäthylester mit Alkohol und Eisessig (VESELY, PASTAK, *Bl.* [4] 37, 1449). — Krystalle (aus Alkohol + Eisessig). F: 128°.

2. **β -Naphthylelessigsäure** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 667; E I 278). *B.* Aus β -Naphthyl-methylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* 51, 3478).

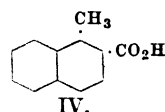
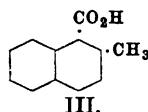
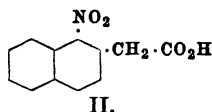
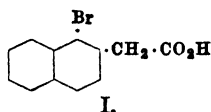
β -Naphthylacetnitril, β -Naphthyl-methylcyanid $C_{12}H_9N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 667; E I 278). *B.* Aus 2-Brommethyl-naphthalin und Natriumcyanid in wäbr. Alkohol (MAYER, SCHNECKO, *B.* 56, 1412). — F: 86°; $K_{P_{25}}$: 202—205° (M., SCH.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 98—105° und 25 Atm. Druck β -[Naphthyl-(2)]-äthylamin und sehr wenig Bis-[β -naphthyl-(2)]-äthyl-amin, das bei höherer Temperatur in größerer Menge erhalten wird (M., SCH.). Bei abwechselndem Zufügen von äther. Jodlösung und Natriummethylat-Lösung zu einer Lösung in Methanol entsteht α, β -Di-[naphthyl-(2)]- α, β -dicyan-äthylen (Syst. Nr. 1000) (WISLIENUS, RIETHMÜLLER, *A.* 486, 87).

[1-Brom-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{12}H_9O_2Br$, Formel I. *B.* Aus dem Nitril durch Kochen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in wäbrg-alkoholischer Natronlauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1859). — Nadeln (aus Eisessig). F: 194°.

Methylester $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_7Br \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. $K_{P_{15}}$: 210—215° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1859).

Nitril $C_{12}H_9NBr = C_{10}H_7Br \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 1-Brom-2-brommethyl-naphthalin und Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1858). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{13}H_9O_4N$, Formel II (E I 279). *B.* Durch Oxydation von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester mit 15%igem Wasserstoffperoxyd in alkoh. Kalilauge (WISLIENUS, MUNDINGER, *A.* 486, 65). — F: 209° (W., MU.). Löst sich in überschüssiger Kalilauge mit tiefroter Farbe (W., MU.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak 6.7-Benzo-oxindol (Syst. Nr. 3186; vgl. E I 21, 310) (MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 51 [1919], 1245).



3. **2-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Methyl-naphthoesäure-(1)** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel III. *B.* Aus [2-Methyl-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid in Äther durch Einw. von gasförmigem Kohlendioxyd (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1851) oder besser von festem Kohlendioxyd (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2522). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 126° bis 127° (M., SIE.). — Läßt sich nicht zur Dicarbonsäure oxydieren (M., SIE.). Läßt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern (M., SIE.).

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methanol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1851). — $K_{P_{15}}$: 168—170°.

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1851). — $K_{P_{15}}$: 180—183°.

l-Menthylester $C_{22}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid und l-Menthol in Gegenwart von Pyridin (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* 1929, 2522). — F: 139,5° (korr.). $[M]_D^{25}$: —81,4° (Benzol; c = 5), —160° (Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion in Benzol und Chloroform: R., Sr., Br.

Chlorid $C_{12}H_9OCl = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1851). — $K_{P_{20}}$: 170—172° (M., SIE.). — Liefert bei tropfenweisem Zusatz von Brom bei 155—160° 2-Brommethyl-naphthoyl-(1)-bromid (M., SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 575).

Amid $C_{13}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1851). — Krystalle (aus Benzol). F: 143°.

Hydrazid $C_{13}H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Hydrazinhydrat in Äther, neben N,N'-Bis-[2-methyl-naphthoyl-(1)]-hydrazin (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1851). — Würfel (aus Alkohol). F: 164°.

N,N'-Bis-[2-methyl-naphthoyl-(1)]-hydrazin $C_{24}H_{30}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig). F: 234° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1852).

2-Brommethyl-naphthoesäure-(1)-äthylester $C_{14}H_{13}O_2Br = CH_2Br \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Brommethyl-naphthoyl-(1)-bromid und Alkohol (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 575). — Rotbraunes Öl. — Zerfällt beim Erhitzen in 6.7-Benzo-phthalid und Äthylbromid.

2-Brommethyl-naphthoyl-(1)-bromid $C_{12}H_9OBr_2 = CH_2Br \cdot C_{10}H_7 \cdot COBr$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz von Brom zu 2-Methyl-naphthoesäure-(1)-chlorid bei 155—160° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 575). — Rotbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt.

4. **1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Methyl-naphthoesäure-(2)** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IV auf S. 457. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf [1-Methyl-naphthyl-(2)]-magnesiumjodid in Äther (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1410). Beim Behandeln von 1-Methyl-3,4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung (v. AUWERS, MÖLLER, J. pr. [2] 109, 147). Beim Behandeln von α -[β -Phenäthyl]-acetessigsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (v. AU., MÖ., J. pr. [2] 109, 128). — Nadeln (aus Benzin oder Benzol). F: 178° (MAY., SCH.), 177—178° (v. AU., MÖ., J. pr. [2] 109, 148). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol (v. AU., MÖ.). — Löst sich weder mit Permanganat noch mit Kaliumeis(III)-cyanid oder Salpetersäure oxydieren (M., SCH.).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 1-Methyl-naphthoesäure-(2) und alkoh. Schwefelsäure (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1410). Bei der Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf [α -Naphthyl-methyl]-magnesiumchlorid in Äther (GILMAN, KIRBY, Am. Soc. 51, 3477). — Krystalle. F: 27—28° (M., SCH.). Kp_{20} : 190° (M., SCH.); Kp_{13} : 184° (v. AUWERS, MÖLLER, J. pr. [2] 109, 148). D_4^{25} : 1,1103; n_D^{25} : 1,5864; n_D^{20} : 1,5941; n_D^{15} : 1,6143; n_D^{10} : 1,6329 (v. AU., M.).

5. **1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-naphthoesäure-(2)** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel V. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) mit Schwefel im Vakuum auf 195—200° (DARZENS, C. r. 183, 750). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 198—199°. — Liefert bei der Vakuumdestillation in Gegenwart von gebranntem Kalk 1-Methyl-naphthalin.

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 39°; Kp_{15} : 188° (DARZENS, C. r. 183, 750).

6. **4-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 4-Methyl-naphthoesäure-(1)** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel VI. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf [4-Methyl-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid in Äther (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1839). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4).

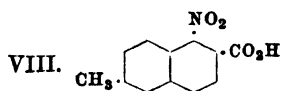
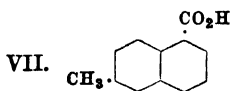
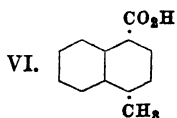
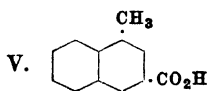
Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{12} : 192—194° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1839).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{12} : 203° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1839).

Chlorid $C_{12}H_9OCl = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. B. Aus der Säure und PCl_5 (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1839). — Siedet unter 12 mm Druck bei 150—160°.

Amid $C_{12}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 193° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1839).

Hydrazid $C_{12}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1840). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.



7. **6-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 6-Methyl-naphthoesäure-(1)** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel VII.

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 279). Kp_{18} : 176—179°; D_4^{25} : 1,1400 (v. AUWERS, FRÜHLING, A. 422, 197, 200). n_D^{25} : 1,6003; n_D^{15} : 1,6081; n_D^{10} : 1,6306.

8. **6-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 6-Methyl-naphthoesäure-(2)** $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

1-Nitro-6-methyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_9O_4N$, Formel VIII. B. Durch Oxydation von [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Permanganat in verd. Natronlauge (MAYER, ALKEN, B. 55, 2282). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238—239°.

3. Carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_2$.

1. **6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1), 7-Phenyl-heptatrien-(2.4.6)-säure-(1)** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH:CH:CH \cdot CO_2H$. B. Durch Kochen von Malonsäure mit 1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al(5) in Pyridin (VORLÄNDER, DAEHN, B. 62, 546). Durch Erhitzen von [ϵ -Phenyl- β,δ -pentadienylden]-malonsäure mit 2 Tln. Acetanhydrid auf 120—130° (V., D.). — Tafeln (aus Benzol). F: 189—190° (korr.); die Schmelze wird bei 199° klar, erstarrt beim Erkalten bei 182° und schmilzt dann bei 182—186° zu einer isotropen Flüssigkeit.

In der Kälte schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Alkohol und Aceton. — Beim Bestrahlen der Säure oder der wäßr. Suspension des Natriumsalzes erfolgt geringfügige Zersetzung. Addiert in Chloroform-Lösung bei 10–15° 3 Mol Brom. Gibt bei Reduktion mit Natriumamalgam in heißem Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd eine Carbonsäure $C_{13}H_{14}O_2$ oder $C_{13}H_{16}O_2$ (s. u.). — Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz bilden mikrokristalline Niederschläge und sind ziemlich schwer löslich in Wasser.

Carbonsäure $C_{13}H_{14}O_2$ oder $C_{13}H_{16}O_2$. B. s. o. — Blättchen (aus Petroläther). F: 64° (VORLÄNDER, DAEHN, B. 62, 548). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure braun. — Zersetzt sich an der Luft. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat ein niedrigschmelzendes Säuregemisch. Addiert in Chloroform-Lösung ca. 1 Mol Brom.

Methylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH:CH]_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1) und Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, DAEHN, B. 62, 547). — Schwach gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 114° (korr.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure braun.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH:CH]_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (VORLÄNDER, DAEHN, B. 62, 547). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 91° (korr.); die erstarrte Schmelze wandelt sich beim Anwärmen in eine zweite kristallinische Modifikation um. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure braun.

Chlorid $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot [CH:CH]_2 \cdot COCl$. B. Durch Erwärmen von 6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, DAEHN, B. 62, 547). — Bräunliche Masse. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Toluol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther.

2. β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 668). B. Beim Erhitzen von β -[Naphthyl-(1)]-isobornsteinsäure auf 170–180° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1844). Beim Kochen von β -[Naphthyl-(1)]-isobornsteinsäure-diäthylester mit konz. Salzsäure in Eisessig (M., S.). — Krystalle (aus Benzol). F: 151°.

Chlorid $C_{13}H_{11}OCl = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1844). — Kp₁₂: 187° (MAYER, S.). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad Perinaphthindenon-(1) (E II 7, 411) (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 301); beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff entsteht Perinaphthindanon-(1) (E II 7, 368) (MAYER, S.; v. B., M., R.).

Amid $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 668). B. Aus der Säure über das Chlorid (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1844). — Blättchen (aus Benzol). F: 85° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk).

Hydrazid $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Aus der Säure und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1847). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° bis 126°.

β -[4-Brom-naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{13}H_{11}O_2Br$, Formel I auf S. 460. B. Beim Kochen von β -[4-Brom-naphthyl-(1)]-isobornsteinsäure-diäthylester mit Eisessig und konz. Salzsäure (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1849). — Blättchen (aus Eisessig). F: 148°.

Chlorid $C_{13}H_{10}OClBr = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp₁₀: 195° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1850). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Ligroin auf dem Wasserbad Perinaphthindanon-(1) (E II 7, 368).

3. β -[Naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 668; E I 279). B. Analog β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure (s. o.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134° bis 135° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1855).

Äthylester $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Blättchen. F: ca. 28°; Kp₂₅: 195° bis 198° (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1411).

Chlorid $C_{13}H_{11}OCl = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1855). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Ligroin bei 54°. — Liefert mit Aluminiumchlorid in heißem Ligroin sehr geringe Mengen 4.5-Benzo-indanon-(3) (E II 7, 367).

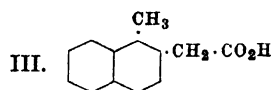
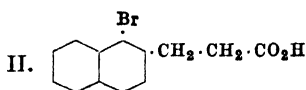
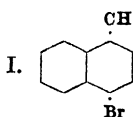
Hydrazid $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (MAYER, SCHNECKO, B. 56, 1411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

β -[1-Brom-naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{13}H_{11}O_2Br$, Formel II auf S. 460. B. Aus β -[1-Brom-naphthyl-(2)]-isobornsteinsäure-diäthylester durch alkal. Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1859). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125°.

Methylester $C_{14}H_{13}O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 86–87° (aus Eisessig umgelöst) (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1859).

Chlorid $C_{13}H_{10}OClBr = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Siedet unter 20 mm Druck bei 210° bis 220° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1859). — Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff geringe Mengen 4-Brom-5.6-benzo-indanon-(1) (E II 7, 367).

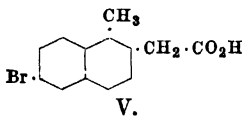
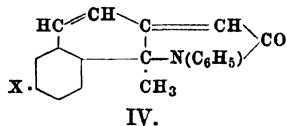
Amid $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 164° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1859).



4. **1-Methyl-naphthalin-essigsäure-(2), [1-Methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel III. B. Bei der Reduktion von 1-Phenyl-2-oxo-8-methyl-2.8-dihydro-6.7-benzo-indol (Formel IV, X = H; Syst. Nr. 3186) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (FRIES, KÜSTER, A. 470, 34). — Prismen (aus Benzol). F: 166°. Destilliert bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver und Natronkalk im Vakuum auf etwa 400° 1.2-Dimethyl-naphthalin.

Amid $C_{13}H_{12}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Umsetzung der Säure mit PCl_5 und mit Ammoniak (FRIES, KÜSTER, A. 470, 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol.

[6-Brom-1-methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{13}H_{11}O_2Br$, Formel V. B. Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5'-brom-2-oxo-8-methyl-2.8-dihydro-[benzo-1'.2':6.7-indol] (Formel IV; X = Br) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Eisessig (FRIES, KÜSTER, A. 470, 37). — Prismen (aus Eisessig). F: 210°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Benzin und Wasser.



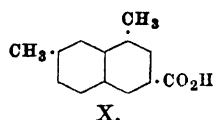
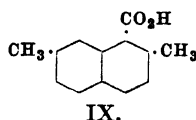
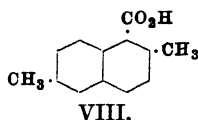
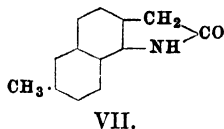
5. **2-Methyl-naphthalin-essigsäure-(6), [6-Methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure** $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

[1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{13}H_{11}O_4N$, Formel VI. B. Durch Oxydation von [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge (MAYER, ALKEN, B. 55, 2282). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 201°. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak 5'-Methyl-[benzo-1'.2':6.7-oxindol] (Formel VII; Syst. Nr. 3186).

Methylester $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Bräunliche Krystalle (aus Xylol). F: 89° (MAYER, ALKEN, B. 55, 2282).

Nitril $C_{13}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Beim Behandeln von [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Natriumnitrit in heißer verdünnter Salzsäure (MAYER, ALKEN, B. 55, 2283). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 162°.

6. **2.6-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.6-Dimethyl-naphthoesäure-(1)** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel VIII. Über eine als 2.6-Dimethyl-naphthoesäure-(1) beschriebene Verbindung, deren Schmelzpunkt (204°) jedoch stark von anderen Angaben (vgl. H 668; HINKEL, AYLING, BEYNON, Soc. 1936, 343) abweicht, vgl. LESSER, GAD, B. 60, 244.



7. **2.7-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.7-Dimethyl-naphthoesäure-(1)** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel IX. B. Bei der Umsetzung von 2.7-Dimethyl-naphthalin mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben wenig 3.8-Dimethyl-acenaphthenchinon (LESSER, GAD, B. 60, 244). — Nadeln. F: 173° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser.

8. **1.7-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 4.6-Dimethyl-naphthoesäure-(2)** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel X. B. Beim Erhitzen von 1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-carbonsäure-(3) mit Schwefel im Vakuum (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34). — F: 217°. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk im Vakuum 1.7-Dimethyl-naphthalin.

Methylester $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 68—69°; Kp₁₅: 199—201° (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34).

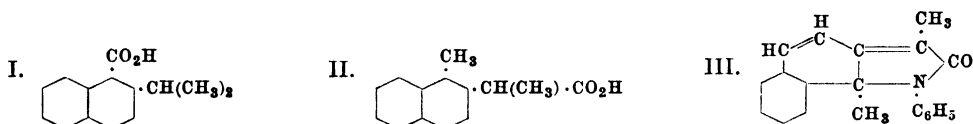
4. Carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_2$.

1. **3-[α -Naphthyl]-propan-carbonsäure-(1), γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure** $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Durch Reduktion von β -[Naphthoyl-(1)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink in siedender konzentrierter Salzsäure unter zeitweiligem Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* 62, 656). — F: 106—107°. Kp₁₅: 217°. — Das bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 entstehende Chlorid liefert beim Erhitzen auf 150° 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (E II 7, 379).

2. **3-[β -Naphthyl]-propan-carbonsäure-(1), γ -[Naphthyl-(2)]-buttersäure** $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (E I 279). B. Durch Reduktion von β -[Naphthoyl-(2)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink in siedender konzentrierter Salzsäure unter zeitweiligem Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* 62, 657). — F: 94—95°. — Das bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 entstehende Chlorid liefert beim Erhitzen auf 130—140° 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (E II 7, 379).

3. **2-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Isopropyl-naphthoesäure-(1)** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel I. B. Aus 2-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Umsetzung mit Kaliumcyanid und Verseifung des entstandenen Nitrils mit 40%iger alkoholischer Salzsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 745). — Prismen (aus Äther). F: 146°.

4. **1-Methyl-naphthalin-[α -propionsäure]-(2), α -[1-Methyl-naphthyl-(2)]-propionsäure** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel II. B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-2-oxo-3.8-dimethyl-2.8-dihydro-6.7-benzo-indol (Formel III; Syst. Nr. 3186) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Eisessig (FRIES, KÜSTER, *A.* 470, 36). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Benzin.

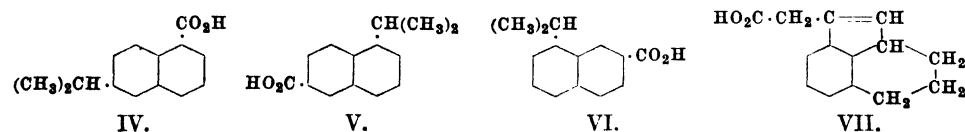


5. **6 (oder 1) - Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(1 oder 6), 6-Isopropyl-naphthoesäure-(1) oder 5-Isopropyl-naphthoesäure-(2)** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel IV oder V.

Methylester $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Veresterung der neben Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6) beim Kochen von 1.6-Diisopropyl-naphthalin mit 5%iger Salpetersäure entstehenden Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 745). — Krystalle (aus Alkohol). Kp: 323—327°.

6. **1-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(7), 8-Isopropyl-naphthoesäure-(2)** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VI.

x-Nitro-8-isopropyl-naphthoesäure-(2) $C_{14}H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_7(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 932). — Krystalle (aus Methanol). F: 225—227°.



7. **x-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(x)** $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure, mehr-tägigen Kochen der im Vakuum (10—25 mm) bei 150—174° siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit 5%iger Salpetersäure und nachfolgenden Verestern (H. MEYER, BERNHAUER,

M. 53/54, 746). Entsteht auch bei der Behandlung von β -Naphthalinsulfonsäure mit Isopropylalkohol und konz. Schwefelsäure, Elimination von SO_3H aus den neben 1.6-Diisopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(3 oder 7) entstehenden Produkten, Oxydation der erhaltenen Kohlenwasserstoffe und nachfolgenden Veresterung (M., B., M. 53/54, 750). — Blaugrün fluoreszierende Blättchen (aus Alkohol und Benzol). F: 73—74°.

8. **3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthylen-essigsäure-(1)** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VII auf S. 461.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_2 = C_{13}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Zink und Bromessigsäure-äthylester auf 1-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen in Benzol (v. BRAUN, RATH, B. 61, 958). — Kp_{14} : 214—215°. — Liefert bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 200° 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-essigsäure-(1)-äthylester.

5. Carbonsäuren $C_{15}H_{16}O_2$.

1. **1-[α -Naphthyl]-butan-carbonsäure-(2), α -Äthyl- β -[naphthyl-(1)]-propionsäure** $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von α -Äthyl- β -[naphthyl-(1)]-isobornsteinsäure auf 160—160° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1845). — Kp_{15} : 223° bis 227°.

Äthylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{14} : 196—197° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1845).

Chlorid $C_{15}H_{15}OCl = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1845). — Kp_{13} : 188°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Ligroin 2-Äthyl-perinaphthindanon-(1) (E II 7, 388).

Amid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. F: 132° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1845).

2. **1-[β -Naphthyl]-butan-carbonsäure-(2), α -Äthyl- β -[naphthyl-(2)]-propionsäure** $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von α -Äthyl- β -[naphthyl-(2)]-isobornsteinsäure auf 150—160° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1856). — Kp_{13} : 225—227°.

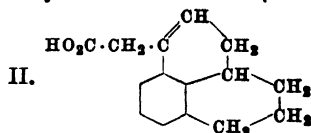
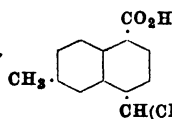
Äthylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{13} : 195—196° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1856).

Chlorid $C_{15}H_{15}OCl = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1856). — Kp_{13} : 190—195°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in heißem Ligroin 2-Äthyl-4 5-benzo-indanon-(3) (E II 7, 387).

Amid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 108° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1856).

3. **6-Methyl-4-isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 6-Methyl-4-isopropyl-naphthoesäure-(1)** $C_{15}H_{16}O_2$, Formel I. B. Bei der Oxydation von Cadalin (E II 5, 473) mit Chromessigsäure bei 40°

bis 45° (RUZICKA, MEYER, MINGAZZINI, Helv. 5, 365). — Blättchen (aus Methanol). F: 161—162°; leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser (R., MEY., MR.). — Das Bariumsalz liefert beim Destillieren mit Calciumhydroxyd im Wasserstoffstrom 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin (R., Mr., Helv. 5, 712).



4. **7.8.9.10-Tetrahydro-perinaphthinden-essigsäure-(3)** $C_{18}H_{18}O_2$, Formel II.

Äthylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{13}H_{13} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Zink und Bromessigsäure-äthylester auf 1.8-Trimethylen-tetralon-(4) (E II 7, 325) (v. BRAUN, RATH, B. 61, 960). — Kp_{14} : 218—219°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck 4.5.6.12-Tetrahydro-perinaphthinden-essigsäure-(1)-äthylester.

6. Carbonsäuren $C_{24}H_{34}O_2$.

Cholatriensäure $C_{24}H_{34}O_2 = C_{23}H_{33} \cdot CO_2H$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

[H. RICHTER]

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.1. Carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. **Diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Phenyl-benzoesäure** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 669; E I 279). Zur Bildung aus Fluoren durch Kalischmelze (H 669) vgl. COURTOT, *A. ch.* [10] 14 [1930], 30. — Kp_{10} : 199° (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 113; 24, 556; C. 1925 I, 2557; 1927 II, 1267; vgl. COOK, HEWETT, *Soc.* 1936, 70; FUJISE, *B.* 71 [1938], 2464). Bei der partiellen Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig bildet sich 2-Cyclohexyl-benzoesäure (R., L., *An. Soc. españ.* 23, 113; 24, 557; C. 1925 I, 2557; 1927 II, 1267; vgl. Co., H., *Soc.* 1936, 70; F., *B.* 71, 2464), bei vollständiger Hydrierung entsteht Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt $89-90^\circ$ (R., L., *An. Soc. españ.* 23, 116; C. 1925 I, 2557). Umwandlung in Fluoren (Diphenylenketon) (vgl. H 670) erfolgt auch beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (BACHMANN, CLARKE, *Am. Soc.* 49, 2093), gelegentlich auch beim Destillieren mit Thionylchlorid im Vakuum (BELL, *Soc.* 1928, 3247; vgl. a. R., L., *An. Soc. españ.* 24, 555; C. 1927 II, 1267).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 670). D_4^{20} : 1,0839; n_D^{20} : 1,4597¹⁾; n_D^{25} : 1,5556; n_D^{30} : 1,5709; n_D^{35} : 1,5845 (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 18).

l-Menthylester $C_{23}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. B. Aus dem Chlorid und l-Menthol bei 40° (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1502). — $Kp_{0,4}$: 175° . $[M]_D^{20}$: -323° (Benzol; c = 5,6), -302° (Alkohol; c = 5,4); Rotationsdispersion in Benzol und Alkohol bei ca. 20° : B., R., S.

β -Diäthylamino-äthylester $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus 2-Phenyl-benzoylchlorid und β -Diäthylamino-äthylalkohol in siedendem Benzol (BELL, *Soc.* 1928, 3248). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_1 : 183° . — Hydrochlorid $C_{19}H_{23}O_2N + HCl$. Hygroskopisches Pulver. F: $109-110^\circ$. Löslich in Wasser; die Lösung wird beim Verdünnen milchig. Zeigt anästhetische Wirkung.

Chlorid, 2-Phenyl-benzoylchlorid $C_{13}H_9OCl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. B. Beim Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 24, 555; C. 1927 II, 1267; BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* 1928, 1502; SCHLENK, BERGMANN, *A.* 464, 33; BELL, *Soc.* 1928, 3247). — Bläugelbe Flüssigkeit. Kp_{16} : 169° (SCH., BER.); Kp_{10} : 163° (BELL). — Geht beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol quantitativ in Fluoren über (SCH., BER.).

Nitril, 2-Phenyl-benzonitril, 2-Cyan-diphenyl $C_{13}H_9N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Aus 2-Phenyl-benzamid (H 670) beim Erwärmen mit Phosphoroxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 174) oder mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 464, 34). Beim Eintragen einer schwach sodaalkalischen Lösung von diazotiertem 2-Amino-diphenyl in eine mit Benzol überschichtete Lösung von Natriumkupfer(I)-cyanid unter Kühlung und Rühren (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 273). — Nadeln. F: 41° (SCH., BE.), 36° (v. BR., M.). Kp_{16} : $176-177^\circ$ (PF., E., A.); Kp_{14} : 163° (v. BR., M.); Kp_{13} : 175° (SCH., BE.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei $120-130^\circ$ und $15-20$ Atm. 2-Phenyl-benzylamin (v. BR., M.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedenden Lösungen in Methanol oder Alkohol entstehen geringe Mengen der entsprechenden Ester (PF., E., A.).

4-Brom-diphenyl-carbonsäure-(2),

5-Brom-2-phenyl-benzoesäure $C_{13}H_9O_2Br$,

Formel I. B. Bei der Oxydation von

4-Brom-2-methyl-diphenyl mit neutraler

Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1381). Beim Schmelzen von 2-Brom-

fluoren mit Natriumhydroxyd bei $135-145^\circ$ (COURTOT, *A. ch.* [10] 14 [1930], 137). — Krystalle

(aus Eisessig oder Alkohol). F: $161-162^\circ$ (G., P.), 165° (korr.) (C.). Sehr schwer löslich in

siedendem Wasser (G., P.). — Liefert bei der Destillation 2-Brom-fluoren (G., P.).

4'-Brom-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Bei der Oxy-

dation von 4'-Brom-2-methyl-diphenyl mit neutraler Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT,

Am. Soc. 48, 1378). — Das nicht näher beschriebene Chlorid gibt beim Behandeln mit Alu-

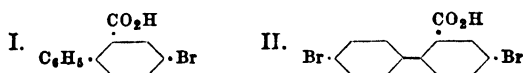
miniumchlorid 2-Brom-fluoren.

4,4'-Dibrom-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_2Br_2$, Formel II (H 670). Zur Bildung aus

2,7-Dibrom-fluoren durch Kalischmelze bei $145-155^\circ$ vgl. COURTOT, *A. ch.* [10] 14 [1930],

139. — F: $212-213^\circ$.

¹⁾ Aus der im Original angegebenen Molekularrefraktion $M_\alpha = 67,36$ berechnet sich n_D^{20} : 1,497 (BEILSTEIN-Redaktion).



2. **Diphenyl-carbonsäure - (3), 3-Phenyl-benzoesäure** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 671; E I 280). Zur Bildung durch Oxydation von 3-Methyl-diphenyl mit Permanganat (H 671) vgl. v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2184. — F: 166° (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1380).

Nitril, 3-Phenyl-benzonitril, 3-Cyan-diphenyl $C_{13}H_9N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-benzonitril und Benzol in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 48, 2343; vgl. a. G., *B.*, *Am. Soc.* 49, 250). — F: 49°.

3. **Diphenyl-carbonsäure - (4), 4-Phenyl-benzoesäure** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 671; E I 280). *B.* Bei der Oxydation von 4-Methyl-diphenyl mit Chromtrioxyd in Eisessig (DIETRICH, *Helv.* 8, 154) oder mit wäBr. Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1376; BELL, *Soc.* 1928, 3248). Neben 4-Phenyl-benzylalkohol beim Behandeln von 4-Phenyl-benzaldehyd mit konz. Kalilauge in Chloroform (v. BRAUN, ENGEL, *A.* 486, 305). Bei der Oxydation von 4-Acetyl-diphenyl mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (FERRISS, TURNER, *Soc.* 117, 1148), mit Permanganat in verd. Kalilauge (KINDLER, *A.* 452, 103) oder in siedendem Wasser oder mit siedender wäBriger Natriumhypochlorit-Lösung, neben Terephthalsäure (GULL, *Tu.*, *Soc.* 1929, 498). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit Isobutylalkohol, Eisessig, Cyclohexan, Toluol (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 478, 767, 768, 771; 59, 664) oder Pyridin (OVERHOFF, TILMAN, *R.* 48, 994) auf dem Wasserbad. — F: 228° (korr.) (GULL, *Tu.*).

Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig entstehen je nach den Bedingungen hochschmelzende und (nicht näher beschriebene) niedrigerschmelzende 4-Phenyl-hexahydro-benzoesäure (S. 421) oder höherschmelzende und niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(4) (S. 55, 56) (RANERO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 21, 272, 276, 277; C. 1924 I, 768). Löst sich in überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) bei -15° unter Bildung etwa gleicher Mengen 2,2'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) und 2,4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) (GULL, TURNER, *Soc.* 1929, 499); zur Nitrierung bei 0° vgl. GULL, *T.* Wird durch konz. Schwefelsäure sehr leicht sulfuriert (GULL, *T.*). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und nachfolgender Hydrolyse und Oxydation mit Kupfer(II)-sulfat 4,4'-Diphenyl-benzil (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 50, 2767).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 672; E I 280). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Phenyl-benzonitril in siedendem verdünntem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175). Aus diazotiertem Anilin und Benzoesäure-methylester in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 46, 2341, 2343; vgl. a. G., *B.*, *Am. Soc.* 49, 250).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 672). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Phenyl-benzonitril in siedendem absolutem Alkohol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175). Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäure-äthylester und Benzol in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 46, 2341, 2343; vgl. a. G., *B.*, *Am. Soc.* 49, 250). — F: 50° (G., *B.*, *Am. Soc.* 46, 2343), 45,5° (korr.) (KINDLER, *A.* 452, 104). Kp_{27} : 226—227° (korr.) (K., *A.* 452, 104); Kp_{10} : 178° (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* 452, 7). D_{40}^{25} : 1,0839; n_D^{25} : 1,5750; $n_D^{55,56}$: 1,5827; $n_D^{54,5}$: 1,6030; $n_D^{54,5}$: 1,6222 (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch. [A]* 143, 18). — Geschwindigkeit der Verseifung in wäBrig-alkoholischer, ca. 0,025 n-Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 104; vgl. a. K., *Ar.* 1929, 544.

β -Diäthylamino-äthylester $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid $C_{19}H_{23}O_2N + HCl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Phenyl-benzoylchlorid mit β -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (BELL, *Soc.* 1928, 3248). Pulver. F: 183°. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung wird beim Verdünnen milchig.

Chlorid, 4-Phenyl-benzoylchlorid $C_{13}H_9OCl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (E I 280). *B.* Beim Behandeln von Diphenyl-carbonsäure-(4) mit Thionylchlorid (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* 452, 7; BELL, *Soc.* 1928, 3248).

Amid, 4-Phenyl-benzamid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 672). *B.* Neben Benzamid beim Kochen von 4-Phenyl-benzophenon mit Natriumamid (SCHÖNBERG, *B.* 58, 586).

Nitril, 4-Phenyl-benzonitril, 4-Cyan-diphenyl $C_{13}H_9N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 672). *B.* Aus diazotiertem Anilin und Benzonitril oder aus diazotiertem 4-Amino-benzonitril und Benzol in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* 46, 2341, 2343; vgl. a. G., *BA.*, *Am. Soc.* 49, 250). Bei der Bildung durch Umsetzung von diazotiertem 4-Amino-diphenyl mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (KAISER, *A.* 257 [1890], 100) oder durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Diphenyl-sulfonsäure-(4) mit Kaliumeisen(II)-cyanid (RASSOW, *A.* 282 [1894], 143) entstehen große Mengen von Polymeren (FERRISS, TURNER, *Soc.* 117, 1148). — F: 88° (G., *BA.*), 82° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 174). — Liefert bei der Hydrierung

in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 100° ungefähr gleiche Mengen 4-Phenyl-benzylamin und 4,4'-Diphenyl-dibenzylamin (v. BRAUN, ENGEL, A. 436, 306). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung bildet sich 4-Phenyl-benzoesäure-methylester; reagiert analog mit Alkohol (Pf., E., A.). Gibt beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Benzol + Äther und nachfolgenden Behandeln mit verd. Säure 4-Phenyl-acetophenon; reagiert analog mit Benzylmagnesiumchlorid (FERRISS, TURNER).

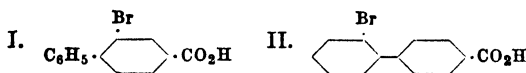
Hydrazid, 4-Phenyl-benzhydrazid $C_{13}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Durch Kochen von 4-Phenyl-benzoesäure-äthylester mit Hydrazinhydrat (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, A. 452, 7). — Blätter (aus Alkohol). F: 189°. Ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

N,N'-Bis-[4-phenyl-benzoyl]-hydrazin $C_{26}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$. B. Aus 4-Phenyl-benzoylchlorid und Hydrazinhydrat in kaltem Aceton (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, A. 452, 7). — Krystalle (aus Pyridin). Schmilzt unter Zersetzung bei 260—270°. Schwer löslich in Aceton.

2-Brom-diphenyl-carbonsäure-(4), 3-Brom-4-phenyl-benzoesäure $C_{13}H_9O_2Br$, Formel I. B. Bei der Oxydation von 2-Brom-4-methyl-diphenyl mit neutraler Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1381). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 215—216°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2'-Brom-diphenyl-carbonsäure-(4)

$C_{13}H_9O_2Br$, Formel II. B. Bei der Oxydation von 2'-Brom-4-methyl-diphenyl mit neutraler Permanganat-Lösung oder besser mit Chromsäure in Eisessig (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1379). — Nadeln (aus Eisessig). F: 242°. Sublimiert leicht.



4'-Brom-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Das H 672 beschriebene, bei 193—194° schmelzende Präparat von CARNELLEY, THOMSON (*Soc.* 51 [1887], 88) ist nicht einheitlich; über das von C., TH. verwendete Ausgangsmaterial vgl. die Angaben bei 4'-Brom-4-methyl-diphenyl, E II 5, 505. — B. Bei der Oxydation von 4'-Brom-4-methyl-diphenyl mit Chromsäure in Eisessig bei ca. 90° (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1378). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 304°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in kalten Alkalien und kaltem Ammoniak, leichter in heißen Alkalien. — Liefert bei der Oxydation 4-Brom-benzoesäure.

2,2'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_6N_2$, Formel III. B. Entsteht neben ungefähr gleichen Mengen 2,4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) beim Behandeln von Diphenyl-carbonsäure-(4) mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) bei —15° (GULL, TURNER, *Soc.* 1929, 499). — F: 194—195° (korr.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumdicarbonat und Kupferbronze auf 305° 2,2'-Dinitro-diphenyl.



2,4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_6N_2$, Formel IV (H 672). B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 265° (korr.) (GULL, TURNER, *Soc.* 1929, 499). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumdicarbonat und Kupferbronze auf 305° 2,4'-Dinitro-diphenyl.

4. β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 672). B. Beim Behandeln von α-Naphthaldehyd mit Malonsäure und alkoh. Ammoniak, zuletzt auf dem Wasserbad, und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 210—215° (WEST, *Am. Soc.* 42, 1664). — Nadeln. F: 209—212°. Ist sublimierbar. — Der durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure erhaltliche Äthylester gibt beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff und Kochen des erhaltenen Dibromids mit alkoh. Kalilauge α-Naphthylpropionsäure.

β-[4-Brom-naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{13}H_9O_2Br$, Formel V auf S. 466. B. Beim Erhitzen von 4-Brom-naphthaldehyd-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160—165° (MAYER, SIEGLITZ, B. 55, 1850). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 250—251°.

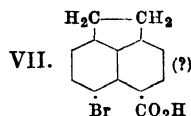
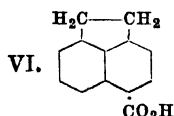
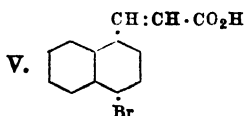
5. α-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. B. Man reduziert α-Naphthyl-formyl-essigsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink in siedender verdünnter Salzsäure, destilliert den ätherlöslichen neutralen Anteil des Reaktionsprodukts im Vakuum und erhitzt mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, A. 436, 76). — Krystalle (aus Benzol). F: 152—154°. Leicht löslich in Äther, schwerer in heißem Benzol und heißem Wasser, schwer in Petroläther.

6. **Acenaphthen-carbonsäure-(5), Acenaphthoesäure** $C_{13}H_{10}O_2$, Formel VI (H 673; E I 280). *B.* Bei schwachem Erwärmen von 5-Chloracetyl-acenaphthen oder 5-Acetyl-acenaphthen mit überschüssiger alkalischer Hypochlorit-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 479916; *Frdl.* 16, 516). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Schmelzen von 2-[Acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd bei 225° (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 212). — Natriumsalz. Blättchen (I. G. Farbenind.).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_{12}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 73—74° (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 212).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{12}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 84—85° (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 212).

Nitril, 5-Cyan-acenaphthen $C_{13}H_9N = C_{12}H_8 \cdot CN$ (E I 280). *B.* Beim Erwärmen von Acenaphthen mit reinem Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 60—70° (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* 3, 264). — Nadeln (aus Ligroin). F: 112—113°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdichromat in Eisessig 5-Cyan-acenaphthenchinon (Syst. Nr. 1322).



6(?)**-Brom-acenaphthen-carbonsäure-(5)** $C_{13}H_9O_2Br$, Formel VII. *B.* Bei der Oxydation von 6(?)**-Brom-5-acetyl-acenaphthen** (E II 7, 380) mit überschüssiger alkalischer Hypochlorit-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 479916; *Frdl.* 16, 516). — F: ca. 230°. Löslich in verd. Alkalien.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. **Diphenylmethan- α -carbonsäure, Diphenylelessigsäure** $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$ (H 673; E I 280). *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan bei gleichzeitiger Einw. von Magnesium und Kohlendioxyd auf Diphenylbrommethan in Äther (BERT, *C. r.* 177, 326) oder besser auf Diphenylchlormethan in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* 48, 1735). Aus den beim Erhitzen von 2.2.2-Trichlor- oder 2.2.2-Tribrom-1.1-diphenyl-äthan mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° entstehenden öligen Produkten durch mehrstündige Einw. von konz. Salzsäure (HARRIS, FRANKFORDER, *Am. Soc.* 48, 3148). Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoin mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure verschiedener Konzentration im Rohr auf 200—250° (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1534). Beim Erhitzen von Diphenylbrenztraubensäure auf 150° (TROELL, *B.* 61, 2502). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Kaliumbenzhydryl (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* 56, 1741). — Zur Darstellung durch Kochen von Benzilsäure mit Jodwasserstoff-Eisessig (E I 280; vgl. a. H 673) vgl. BILTZ, SEYDEL, HAMBURGER-GLASER, *A.* 428, 240.

Krystalle (aus Eisessig). Triklin pinakoidal (HEY, *Z. Kr.* 63, 496). F: 146° (HEY; HARRIS, FRANKFORDER, *Am. Soc.* 48, 3148). Kp_{25} : 195° (HEY). D_{25}^{20} : 1,258 (HEY). Schmelzpunkte von Gemischen mit Benzilsäure: NICOLET, PELC, *Am. Soc.* 43, 937. — Gibt bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung an Blei- oder Platin-Elektroden bei Anwendung von Gleichstrom überwiegend Benzhydrol, bei Anwendung von Wechselstrom überwiegend Diphenylelessigsäure-benzhydrylester (KATAGISHI, GINBAYASHI, MATSUI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto [A]* 12, 57; *C.* 1929 I, 2980). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin Dicyclohexylelessigsäure (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1422). Verhalten der freien Säure beim Erhitzen mit Natriumäthylat und von diphenylelessigsaurem Natrium beim Erhitzen mit Natriumamid: STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 674. Das Kaliumsalz gibt beim Behandeln mit Kalium oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak „diphenylmethylenkohlen-saures Kalium“ (s. u.) (Str., M.). Bei der Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther bilden sich geringe Mengen einer alkalilöslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 233—234° (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 453). — Wird von Menschen, Hunden und Kaninchen nach peroraler Verabreichung größtenteils unverändert, in geringer Menge als Diphenylelessigsäure-d-glucuronid im Harn ausgeschieden (MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 71, 250).

„Diphenylmethylenkohlen-saures Kalium“ $C_{14}H_{10}O_2K_2 = (C_6H_5)_2C:C(OK)_2$. *B.* Entsteht aus diphenylelessigsaurem Kalium beim Behandeln mit Kalium oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei ca. —80° (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 674, 678). — Gelbes Pulver. — Zersetzt sich an der Luft rasch unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser; die Reaktion kann explosionsartig erfolgen (Str., M., *Helv.* 5, 663, 675). Bei langsamer Einw. von trockener Luft entsteht ein farbloses Peroxyd, das beim Erhitzen verpufft und bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit feuchtem Äther in Benzophenon und Kaliumcarbonat zerfällt (Str., M., *Helv.* 5, 663, 676). Gibt bei der Autoxydation in Benzol, Toluol oder Xylol neben wenig Benzophenon ein Monoxyd(?), das beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Benzilsäure übergeht (Str., M., *Helv.* 5, 663, 676). Liefert beim Kochen mit Dimethylsulfat in Äther α,α -Diphenylpropionsäure-methylester, mit Methyljodid α,α -Diphenylpropionsäure (Str., M., *Helv.* 5, 665, 676).

Funktionelle Derivate der Diphenylessigsäure.

Diphenylessigsäure-methylester $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 673). Tafeln (aus Essigester). Monoklin (HEY, Z. Kr. 63, 498). D_{15}^{20} : 1,204 (HEY). — Reagiert mit Natrium analog dem Äthylester (VORLÄNDER, RACK, B. 56, 1127). Reaktion mit Kaliumamid s. u.

Verbindung mit Kaliumamid $C_{15}H_{14}O_2 + KNH_2(?)$. B. Aus Diphenylessigsäure-methylester und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in einer Stickstoffatmosphäre (STAUDINGER, MEYER, Helv. 5, 670). — Fast farbloses Pulver. — Entwickelt bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 100–120° fast die theoretische Menge Ammoniak; das hierbei entstehende Kaliumsalz $(C_6H_5)_2C : C(O \cdot CH_3) \cdot OK^1$ gibt bei der Einw. von Methyljodid und nachfolgenden Verseifung α, α -Diphenyl-propionsäure. Liefert beim Behandeln mit Sauerstoff und Zersetzen mit Wasser Benzophenon, Benzilsäure und andere Produkte.

Diphenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 673; E I 281). B. Durch 2-tägiges Erhitzen von Diphenylessigsäure mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, RACK, B. 56, 1126). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch pyramidal (HEY, Z. Kr. 63, 497). F: 59° (H.), 58° (V., R.). Kp_{25} : 195° (H.). D: 1,186 (H.). — Liefert beim Behandeln der Schmelze mit Natriumdraht und 3–4 stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad oder bei 3–4-tägigem Aufbewahren der äther. Lösung mit Natriumdraht Dibenzhydrikyeton und andere Produkte (V., R.). Gibt mit Kalium oder Kaliumäthylat-Lösung in Toluol + Äther „diphenylmethylenkohlenestersaures Kalium“ (s. u.) (STAUDINGER, MEYER, Helv. 5, 669, 671); ein analoges Produkt scheint bei der Umsetzung mit Natrium in Äther zu entstehen (vgl. V., R.). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 145° im Autoklaven bilden sich Diphenylessigsäure-hydrazid und 4-Amino-3,5-dibenzhydryl-1,2,4-triazol (Syst. Nr. 3821) (ASPELUND, Acta Acad. Abo. 5, Nr. 1, S. 21, 57, 59; C. 1929 I, 2414). Gibt beim Behandeln mit Benzilycyanid und Kaliumäthylat-Lösung in Alkohol + Äther α, γ, γ -Triphenyl-acetessigsäure-nitril (WISLICIENUS, EICHERT, MARQUARDT, A. 436, 99).

„Diphenylmethylenkohlenestersaures Kalium“ $(C_6H_5)_2C : C(OK) \cdot O \cdot C_2H_5^1$. B. s. o. — Farbloser oder schwach gelber Niederschlag (STAUDINGER, MEYER, Helv. 5, 669, 671). — Beim Behandeln der Suspension in Benzol + Äther mit trockenem Sauerstoff entstehen Benzilsäure und Diphenylessigsäure neben anderen Produkten. Gibt beim Kochen mit überschüssigem Äthyljodid α, α -Diphenyl-buttersäure-äthylester. Reagiert mit Diphenylketen in siedendem Toluol + Äther unter Bildung von Dibenzhydrikyeton und Tetraphenylallen (E II 5, 692).

Diphenylessigsäure-phenylester $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 674). Spaltet bei längerem Erhitzen auf 300°, in Gegenwart von Bleicherde schon bei 160°, Phenol ab (SKRAUP, BINDER, B. 62, 1137). Liefert bei längerem Erhitzen mit 1 Mol Azobenzol auf 240° Phenol. Phenylisocyanat, Carbanilsäurephenylester und Benzophenon-anil.

Diphenylessigsäure-p-tolyester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Diphenylessigsäure und p-Kresol beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, J. pr. [2] 115, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. — Liefert in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 100° eine Verbindung $C_{21}H_{18}O_2$ oder $C_{21}H_{16}O_2$ (Flocken aus Methanol; unlöslich in Alkalien).

Diphenylessigsäure-benzylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Diphenylacetylchlorid und Benzylalkohol auf dem Wasserbad (RAMART, C. r. 178, 95; Bl. [4] 85, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 35°; Kp_2 : 205–207° (R., C. r. 178, 95; Bl. [4] 85, 198). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol (R., C. r. 178, 95). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol β, β -Diphenyl-äthylalkohol (R., AMAGAT, C. r. 179, 901; A. ch. [10] 8, 290). Gibt beim Behandeln mit Natriumamid und Methyljodid in Äther α, α -Diphenyl-propionsäure-benzylester; reagiert analog mit Isopropylhalogenid, Allylhalogenid und Benzylchlorid (R., C. r. 178, 95, 396; Bl. [4] 35, 198).

Diphenylessigsäure-benzhydriylester $C_{27}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. B. Neben Benzhydrol bei der Elektrolyse von Kalium-diphenylacetat in schwefelsaurer Lösung an Blei- oder Platin-Elektroden; wird bei Anwendung von Wechselstrom als Hauptprodukt erhalten (KATAGISII, GINBAYASHI, MATSUI, Mem. Coll. Sci. Kyoto [A] 12, 57; C. 1929 I, 2980). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

Äthylbrommalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{23}H_{27}O_6Br = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2CBr \cdot C_2H_5$. B. Aus Äthylbrommalonsäure und Diphenylketen beim Schütteln in Äther (STAUDINGER, SCHNEIDER, Helv. 6, 307). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei 88–89°. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum Äthylbromketen.

Methyläthylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{34}H_{30}O_6 = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Aus Methyläthylmalonsäure und Diphenylketen in

¹⁾ Vgl. dazu S. 297 Anm.

Äther unter Kühlung (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 294). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: ca. 82° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum Methyläthylketen.

Dipropylmalonsäure-bis-diphenylelessigsäure-anhydrid $C_{37}H_{36}O_8$ = $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 296). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 84°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum Dipropylketen.

Methylallylmalonsäure-bis-diphenylelessigsäure-anhydrid $C_{35}H_{30}O_8$ = $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(CH_2 \cdot CH:CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 301). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 69—70°. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum Methylallylketen.

Diallylmalonsäure-bis-diphenylelessigsäure-anhydrid $C_{37}H_{32}O_8$ = $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 299). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 95—96°. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck Diallylketen.

Äthoxy-methyl-malonsäure-bis-diphenylelessigsäure-anhydrid $C_{34}H_{30}O_7$ = $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 309). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86°. — Gibt bei stärkerem Erhitzen unter vermindertem Druck Diphenylketen, Diphenylelessigsäure-anhydrid und harzige Produkte.

Phenoxy-äthyl-malonsäure-bis-diphenylelessigsäure-anhydrid $C_{35}H_{32}O_7$ = $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 311). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei 94°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzophenonanil im Vakuum auf 80° das Lactam

der β -Anilino- α -phenoxy- α -äthyl- β -diphenyl-propionsäure $OC-C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 3239).

Diäthoxymalonsäure-bis-diphenylelessigsäure-anhydrid $C_{35}H_{32}O_8$ = $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(O \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 310). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 101—102° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen unter vermindertem Druck Diphenylelessigsäure-anhydrid, Diphenylketen und amorphe Produkte.

Diphenoxymalonsäure-bis-diphenylelessigsäure-anhydrid $C_{43}H_{32}O_8$ = $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(O \cdot C_6H_5)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* 6, 313). — Krystallmasse. Zersetzt sich bei 79° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. — Liefert beim Erhitzen mit Benzylidenanilin das Lactam der β -Anilino- α -diphenoxy- β -phenyl-propionsäure $OC-C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 3221).

Diphenylelessigsäure-chlorid, Diphenylacetylchlorid $C_{14}H_{11}OCl$ = $(C_6H_5)_2CH \cdot COCl$ (H 674; E I 281). Zur Darstellung aus Diphenylelessigsäure und Thionylchlorid (E I 281) vgl. HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* 50, 1725. — Liefert beim Schütteln mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Sodalösung Diphenylacethydroxamsäure, N,N'-Dibenzhydryl-harnstoff und etwas Diphenylelessigsäure (JONES, HURD, *Am. Soc.* 48, 2433). Gibt bei der Umsetzung mit Naphthalin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff α -Naphthyl-benzhydryl-keton (McKENZIE, DENNLER, *Soc.* 125, 2109).

Diphenylelessigsäure-amid, Diphenylacetamid $C_{14}H_{13}ON$ = $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 674; E I 282). Zur Bildung aus Diphenylacetylchlorid und Ammoniak (H 674) vgl. HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* 50, 1725. — Sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Ist wahrscheinlich monoklin (HEY, *Z. Kr.* 63, 501). F: 167,5—168,5° (HELL, C., HOEN). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -Diphenyl-äthylalkohol und Diphenylmethan (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 290). Beim Behandeln mit Brom in Natriumäthylat-Lösung entstehen Benzhydrylcarbamidsäure-äthylester und geringere Mengen N,N'-Dibenzhydryl-harnstoff (JONES, HURD, *Am. Soc.* 48, 2437). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in absol. Äther 1.1-Diphenylbutanon-(2); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von ω -Diphenylacetophenon (MAXIM, *C. r.* 182, 1395; *A. ch.* [10] 9, 81, 83).

Diphenylelessigsäure-methylamid $C_{15}H_{15}ON$ = $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. B. Beim Versetzen einer Methylamin-Lösung mit einer Lösung von Diphenylketen in Petroläther (VAN ALPHEN, *R.* 43, 858). Aus Diphenylketen-methylimid beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* 4, 892). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166,5° (korr.) (VAN A.), 164,5° (St., H.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser, löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, leicht löslich in warmem Benzol (VAN A.).

Diphenylessigsäure-diäthylamid $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzilsäure-diäthylamid mit Zinn(II)-chlorid in alkoh. Salzsäure (McKENZIE, DUFF, *B.* 60, 1337). Aus Diphenylacetylchlorid und Diäthylamin in trockenem Petroläther (McK., D., *B.* 60, 1338; vgl. MAXIM, *C. r.* 182, 1395; *A. ch.* [10] 9, 61). — Krystallisiert aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzpunkt 64–65° oder in Prismen vom Schmelzpunkt 67–68°; die beiden Formen lassen sich durch Umkrystallisieren aus Petroläther unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln beliebig ineinander überführen (McK., D.; vgl. MA.). Ist nach McKENZIE, DUFF sehr schwer löslich in Alkohol und Petroläther, nach MAXIM sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in kaltem Ligroin und in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (McK., D.). — Bleibt beim Kochen mit konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge unverändert (McK., D.).

Diphenylacetiminoäthyläther $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{17}ON + HCl$. *B.* Beim Aufbewahren von Diphenylacetonitril mit Alkohol und überschüssigem Chlorwasserstoff in Petroläther im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (STAUDINGER, RATHSAM, *Helv.* 5, 653). Schmilzt bei 128–130° unter Bildung von Diphenylacetamid und Äthylchlorid. Gibt mit Alkohol in der Kälte Diphenylacetamid, Diphenylacetonitril und Diphenylessigsäure-äthylester.

Diphenylessigsäure-nitril, Diphenylacetonitril $C_{14}H_{11}N = (C_6H_5)_2CH \cdot CN$ (H 674; E I 282). *B.* Entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Diphenylacetamid mit Thionylchlorid auf 90–106° (HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* 50, 1725). Zur Bildung durch Behandlung von Diphenylacetamid mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (H 674) vgl. RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 340. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Diphenylbrommethan und Chloreyan auf Magnesium in absol. Äther (GRIGNARD, ONO, *Bl.* [4] 39, 1594). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F:* 74–75° (GR., O.), 73,5–74° (HE., C., HOEN). *KP*₁₆: 184–187° (GR., O.); *KP*₁₁: 175–177° (R., GR.); *KP*_{0,6}: 134° (LIPP, *A.* 449, 29). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol + Essigester + Wasser β , β -Diphenyl-äthylamin (Syst. Nr. 1734), Benzophenon, geringe Mengen Bis- $[\beta$, β -diphenyl-äthyl]-amin und andere Produkte (RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 340). Gibt beim Erwärmen mit Hydroxylamin in Methanol Diphenylacetamidoxim und geringe Mengen einer bei 171–172° schmelzenden Verbindung, in der vielleicht Diphenylacetamid vorliegt (LIPP, *A.* 449, 28).

Diphenylessigsäure-hydroxylamid, Diphenylacethydroxamsäure $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Diphenylessigsäure-äthylester und Hydroxylamin in Natriummethylat-Lösung (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2432). Beim Behandeln von Diphenylketen mit einer Lösung von Hydroxylamin in Äther + Essigester + Benzol in Wasserstoffatmosphäre (J., H., *Am. Soc.* 43, 2433). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Diphenylacetylchlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Sodaaflösung (J., H.). — Nadeln (aus Essigester). *F:* 172° (J., H.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, Äther und Chloroform; löslich in heißer Natronlauge, unlöslich in heißer Sodaaflösung (J., H.). Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (J., H.). — Gibt bei kurzer Einw. von warmem Acetanhydrid Diphenylacethydroxamsäure-acetat (J., H., *Am. Soc.* 43, 2436); bei längerer Einw. von Acetanhydrid (J., H.) oder beim Behandeln mit überschüssigem Keten (HURD, COCHRAN, *Am. Soc.* 45, 520) entsteht O,N-Diacetyl-diphenylacethydroxamsäure. Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in Kalilauge Diphenylacethydroxamsäure-benzoat (J., H., *Am. Soc.* 43, 2433). — Bildet ein grünes Kupfersalz (J., H.).

Diphenylacethydroxamsäure-acetat $C_{16}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurze Einw. von warmem Acetanhydrid auf Diphenylacethydroxamsäure (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2436). — Blättchen. *F:* 113–113,5°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in kalter Natronlauge; beim Erwärmen erfolgt Umlagerung. — Silbersalz $AgC_{16}H_{14}O_3N$. Zersetzt sich bei 103–110°. Wird durch Alkohol dunkel gefärbt.

O,N-Diacetyl-diphenylacethydroxamsäure $C_{18}H_{17}O_4N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylacethydroxamsäure durch Einw. von überschüssigem Keten (HURD, COCHRAN, *Am. Soc.* 45, 520) oder durch 2-stdg. Einw. von warmem Acetanhydrid (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2436). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 95,5–97,5° (J., H.). Löslich in warmem Alkohol und in Essigester, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin sowie in Natronlauge (J., H.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Acetanhydrid (J., H.).

Diphenylacethydroxamsäure-benzoat $C_{21}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Kalilauge unter Kühlung (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2433). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* 140–140,5°; zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunkts. Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser sowie in kalter Natronlauge. —

Geht beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol + Äther oder mit Kaliumäthylat-Lösung bei -15° teils in ein nicht rein erhaltenes Kaliumsalz, teils in Benzhydrylcarbamidsäure-äthylester, Benzhydrylisocyanat und Kaliumbenzoat über; analog verläuft die Einw. von Natriumäthylat-Lösung. Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Dibenzhydrylharnstoff und andere Produkte. — Silbersalz $AgC_{21}H_{16}O_3N$. Existiert in einer stabilen farblosen und einer instabilen gelben Form; man erhält durch Einw. von wäbr. Silbernitrat-Lösung auf das Kaliumsalz in Alkohol + Äther die farblose, bei Anwendung des Natriumsalzes die gelbe Form (J., H., *Am. Soc.* 43, 2435). — a) Farblose Form. Nadeln. Verpufft bei ca. 145° . Lagert sich bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Benzhydrylisocyanat um. Unlöslich in Alkohol + Äther. — b) Gelbe Form. Gelber Niederschlag. Geht beim Aufbewahren, rascher beim Reiben mit einem Glasstab, in die farblose Form über. Löslich in Alkohol + Äther mit gelber Farbe. Verpufft beim Erhitzen unter Bildung von Benzhydrylisocyanat und metallischem Silber.

Diphenylacethydroxamsäure-imid bzw. Diphenylacetamidoxim $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bzw. $(C_6H_5)_2CH \cdot C(NH_2) : N \cdot OH$. B. Neben Diphenylacetnitril bei der Reduktion von β, β -Dinitro- α, α -diphenyl-äthylen (E II 5, 545) mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (LIPP, A. 449, 27). Aus Diphenylacetnitril beim Erwärmen mit Hydroxylamin in Methanol, neben geringen Mengen Diphenylacetamid(?) (LIPP, A. 449, 28). — Schwach bläuliche Prismen oder Nadeln (aus Petroläther oder verd. Methanol). F: $138-139^\circ$ (korrr.). Sehr leicht löslich in warmem Chloroform, löslich in Äther (mit blauer Farbe), ziemlich schwer löslich in Petroläther. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren, schwerer in Alkalien. Gibt mit Fehlingscher Lösung einen olivbraunen Niederschlag, mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich bei 190° .

Diphenylessigsäure - hydrazid, Diphenylacethydrazid $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (E I 282). Zur Bildung aus Diphenylessigsäure-äthylester und Hydrazinhydrat vgl. ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 57; C. 1929 I, 2414. — $C_{14}H_{14}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: $290-291^\circ$.

Diphenylessigsäure-benzylidenhydrazid, Benzaldehyd-diphenylacetylhydrazon $C_{21}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzaldehyd-hydrazon und Diphenylketen in absol. Äther (SUREDA, *An. Soc. españ.* 16 [1918], 715; STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* 4, 225). Durch Behandeln von Diphenylessigsäure-hydrazid mit Benzaldehyd in Alkohol (Su., *An. Soc. españ.* 16 [1918], 717). — Krystalle (aus Eisessig). F: 196° (Su.; St., H.), 197° (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 58; C. 1929 I, 2415). Unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Eisessig (Su.).

Diphenylessigsäure - diphenylmethylhydrazid, Benzophenon - diphenylacetylhydrazon $C_{27}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$. B. Aus Benzophenon-hydrazon und Diphenylketen in Benzol (SUREDA, *An. Soc. españ.* 16 [1918], 718; STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* 4, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: $151-152^\circ$ (Su.; St., H.). Löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Äther (Su.).

Diphenylessigsäure - [β -acetyl-hydrazid] $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Diphenylessigsäure-hydrazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Benzol (SCHMIDT bei ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 85 Anm.; C. 1929 I, 2416). — F: 213° (SCH.). — Liefert beim Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid im Vakuum 2-Methyl-5-benzhydryl-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496) (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 85). Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Anilin bei 130° ergibt 3-Methyl-4-phenyl-5-benzhydryl-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3813) (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 99).

Diphenylessigsäure - [β -benzoyl-hydrazid] $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von Diphenylessigsäure-hydrazid mit Benzoylchlorid in Benzol (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 58; C. 1929 I, 2415). — Krystalle (aus Benzol). F: 204° . Sehr schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorperoxyd auf 145° 2-Phenyl-5-benzhydryl-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4500); reagiert analog mit Phosphorpentasulfid unter Bildung von 2-Phenyl-5-benzhydryl-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4500) (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 74). Beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff entstehen 2-Phenyl-5-benzhydryl-1.3.4-oxdiazol, Benzoyldiphenylacethydrazidchlorid (S. 471) und harzige Produkte (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 74).

N-Methyl-N.N'-bis-diphenylacetyl-hydrazin $C_{29}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$. B. Beim Behandeln von Methylhydrazin mit Diphenylketen in Äther + Petroläther (VAN ALPHEN, R. 43, 836). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183° (korrr.). Leicht löslich in warmem Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin, unlöslich in Wasser und Ligroin.

anti - Glyoxylsäureäthylester - diphenylacetylhydrazon $C_{18}H_{16}O_3N_2 =$
 $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot N$

$HC \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus anti-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon (E II 3, 390) und Diphenylketen in Äther unter Kühlung (STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* 4, 238). In geringer Menge neben harzigen Produkten aus syn-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon (E II 3, 390) und Diphenylketen bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad (Str., H., S., *Helv.* 4, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

N-[α -Chlor-benzyliden]-N'-[α -chlor- β - β -diphenyl-äthyliden]-hydrazin, Benzoyldiphenylacetylhydrazidchlorid $C_{21}H_{16}N_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CCl : N \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von Diphenylelessigsäure-[β -benzoylhydrazid] mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, neben anderen Produkten (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 89; C. 1929 I, 2416). — Tafeln (aus Essigester). F: 98°. Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther, Essigester und Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung reagiert erst beim Kochen mit Silbernitrat. Liefert beim Kochen mit Hydrazin in Benzol 3-Phenyl-6-benzhydryl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (Syst. Nr. 4030) (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 105). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 150° 3,4-Diphenyl-5-benzhydryl-1,2,4-triazol (Syst. Nr. 3817) (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 91).

Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der Diphenylelessigsäure.

α - Chlor - diphenylmethan - α - carbonsäure, Diphenylchloressigsäure $C_{14}H_{11}O_2Cl =$
 $(C_6H_5)_2CCl \cdot CO_2H$ (H 674; E I 282). B. Beim Erhitzen von Carbomethoxybenzilsäure mit Thionylchlorid (McKENZIE, LESSLIE, B. 61, 160). — Die Säure und das Natriumsalz liefern bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 125° Benzilid (Syst. Nr. 2775) (STAUDINGER, Mitarb., B. 58, 1087). Bei der Einw. von Sodalösung (STOLLÉ, B. 43 [1910], 2472) oder von 2n-Natronlauge (McK., L.) entsteht Benzilsäure. Gibt beim Kochen mit Thiophenol in Benzol α -Phenylmercaptodiphenylelessigsäure (Syst. Nr. 1089) (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 585, 591). Liefert beim Schütteln mit Kaliumxanthogenat in Sodalösung bei Zimmertemperatur α -Äthylxanthogen-diphenylelessigsäure $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 1089) (BL., BRENNEN, *Helv.* 3, 466). — $NaC_{14}H_{10}O_2Cl$. Weißes Pulver (Str., Mitarb.).

Chlorid, Diphenylchloracetylchlorid $C_{14}H_{10}OCl_2 = (C_6H_5)_2CCl \cdot COCl$ (H 675; E I 283). Zur Darstellung aus Benzilsäure und PCl_5 (H 675) vgl. McKENZIE, BOYLE, *Soc.* 119, 1137¹⁾. — Gibt in siedendem Benzol mit 3 Mol Benzoylhydrazin α -[β -Benzoylhydrazino]-diphenylelessigsäure-[β -benzoylhydrazid] (Syst. Nr. 2080), mit 1,5 Mol Benzoylhydrazin 2,6,6-Triphenyl-1,3,4-oxiadiazolon-(5) (Syst. Nr. 4556) (VAN ALPHEN, R. 48, 418, 419). Liefert beim Behandeln mit 3,5 Mol Phenylmagnesiumbromid in kaltem Äther neben großen Mengen eines harzigen Produkts Diphenylketen, wenig Triphenyläthanon (E II 7, 481) und ein Öl, das bei längerem Aufbewahren 1,1,2,3,3-Pentaphenyl-cyclobutanol-(2)-on-(4) (?) (E II 8, 261) abscheidet (McK., B., *Soc.* 119, 1137—1139). Ein größerer Überschuß an Phenylmagnesiumbromid ergibt Triphenyläthanon als Hauptprodukt neben geringeren Mengen Diphenyl; bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumjodid in Äther entstehen Triphenyläthanon und harzige Produkte (McK., B.).

α - Brom - diphenylmethan - α - carbonsäure, Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}O_2Br =$
 $(C_6H_5)_2CBr \cdot CO_2H$ (H 675; E I 283). Zur Bildung aus Diphenylelessigsäure und Brom (H 675) vgl. BILTZ, SEYDEL, HAMBURGER-GLASER, A. 428, 240.

Methylester $C_{15}H_{13}O_2Br = (C_6H_5)_2CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Benzilsäuremethylester mit Brom und Phosphortribromid auf dem Wasserbad (CAROTHERS, *Am. Soc.* 48, 3195). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 38,5—38,8°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren auch im Dunkeln allmählich unter Abspaltung von Brom. Reagiert momentan mit einer Lösung von Silbernitrat in Acetonitril, langsamer mit kaltem absolutem Methanol. Liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Aceton α -Rhodan-diphenylelessigsäuremethylester.

Diphenylthioessigsäure - S - äthylester $C_{16}H_{16}OS = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Aus Diphenylacetylchlorid und Äthylmercaptan in verd. Natronlauge (STAUDINGER, RATHSAM, KJELBERG, *Helv.* 3, 857). — Krystalle (aus Petroläther). F: 50°.

2. **Diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzyl-benzoesäure** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 676; E I 283). B. Aus Phthalid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, zuletzt bei 60—70° (KING, *Am. Soc.* 49, 563). Zur Bildung durch Reduktion von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Zinkstaub und Ammoniak in Gegenwart von Kupfersulfat (E I 283) vgl.

¹⁾ Vgl. a. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] BILLMAN, HINDY, *Am. Soc.* 65 [1943], 760.

BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* 1927, 508. — F: 118° (B., C., N.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platin Dodekahydro-diphenyl-carbonsäure-(2) (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1423; vgl. a. WI., W.-L., *B.* 54, 128). Gibt beim Aufbewahren mit 90%iger Salpetersäure 6.2'-Dinitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und andere Produkte (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2360).

Methylester $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 676). *B.* Aus der Säure und methyl-alkoholischer Salzsäure (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* 1927, 508). — Kp: 320°.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Salzsäure (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* 1927, 508). — Kp: 325°. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid 2.2'-Dibenzyl-benzpinakon (E II 6, 1055) und ein öliges Produkt, das beim Erwärmen mit Chlorswasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad in 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen übergeht.

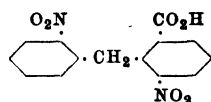
Phenylester $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Phenol und Thionylchlorid in Pyridin (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* 1927, 508). — Reagiert mit Phenylmagnesiumbromid wie der Äthylester (s. o.).

Nitril, 2-Cyan-diphenylmethan $C_{14}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 676). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgenden Hydrolyse 2-Benzoyl-diphenylmethan (SEIDEL, *B.* 61, 2275).

4'-Fluor-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Fluor-benzyl]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_2F = C_6H_4F \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4'-Fluor-benzophenon-carbonsäure-(2) mit verkupferten Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (BARNETT, WILTSHIRE, *Soc.* 1928, 1823). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 148—149°.

4'-Chlor-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Chlor-benzyl]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-stdg. Erwärmen von 4'-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) mit verkupferten Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (BARNETT, WILTSHIRE, *Soc.* 1928, 1823). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 2-Chlor-anthron-(9).

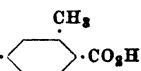
6.2'-Dinitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3-Nitro-2-[2-nitro-benzyl]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Aufbewahren von 2-Benzylbenzoesäure mit 90%iger Salpetersäure (QUAYLE, REID, *Am. Soc.* 47, 2360). — Krystalle (aus Eisessig). F: 163—164°. — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromessigsäure 6.2'-Dinitro-benzophenon-carbonsäure-(2).



3. Diphenyl-essigsäure-(2), o-Diphenyllessigsäure, o-Biphenyllessigsäure $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 276). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Nitril, 2-Phenyl-benzylcyanid $C_{14}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung auf 2-Phenyl-benzylbromid (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 275). — Kp₁₂: 182°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° o-Diphenyllessigsäure.

4. 3-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(4), 2-Methyl-4-phenyl-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von 1-Methyl-1-trichlor-methyl-4-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) in Eisessig und Zersetzung des Reaktionsprodukts durch Wasser (ZINCKE, NASSAUER bei v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2183). — Blättchen (aus Benzin). F: 169—170°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther. — Gibt bei der Destillation mit gelöschtem Kalk 3-Methyl-diphenyl. Liefert bei der Oxydation mit heißer sodaalkalischer Permanganat-Lösung Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4). — Silbersalz. Blättchen.



Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (ZINCKE, NASSAUER bei v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2183). — Blättchen (aus Methanol). F: 61—63°.

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. Dibenzyl- α -carbonsäure, α,β -Diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzyl-essigsäure, α -Phenyl-hydroxymitsäure $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Inaktive Form.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 678). Gibt bei der Einw. von Natrium in Äther ein öliges Produkt, aus dem bei der Verseifung mit Salzsäure oder alkoh. Kalilauge nur α,β -Diphenyl-propionsäure zurückerhalten wurde (VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* 56, 1131).

Benzylester $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Phenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid in absol. Äther oder Benzol bei 0° und nachfolgende Einw. von Benzylchlorid (RAMART, HALLE, *C. r.* 178, 1587). — Gelbliches Öl. Kp_{18} : 250—255°.

Amid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 678). *F*: 133—134° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 190). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β,γ -Diphenyl-propylalkohol (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 289).

[\alpha,\beta - Diphenyl - propionyl] - glycin - äthylester $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α,β -Diphenyl-propionylchlorid (E I 285, *Z.* 28 v. u.) und Glycinäthylester in Äther (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 216). — Nadeln (aus wäbr. Methanol). *F*: 78—79°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

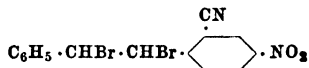
α,β -Diphenyl-propionitril, α -Cyan-dibenzyl $C_{15}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 678). Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol im Chlorwasserstoffstrom entstehen die entsprechenden Ester neben wenig α,β -Diphenyl-propionsäure-amid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 190).

α,β -Dibrom- α,β -diphenyl-propionitril, α,α' -Dibrom- α -cyan-dibenzyl $C_{15}H_{11}NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$ (H 678). Zur Bildung aus α -Phenyl-zimtsäure-nitril und Brom (H 678) vgl. BERTHOUD, NICOLET, *Helv.* 10, 418; *J. Chim. phys.* 25, 41. — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F*: 138,6° (B., N., *J. Chim. phys.* 25, 41). — Spaltet in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im Dunkeln bei 65° nur sehr wenig Brom ab. Die photochemische Zersetzung wird durch Brom sensibilsiert; Geschwindigkeit dieser Zersetzung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im blauen Licht bei 15° und 25°: B., N., *Helv.* 10, 417; *J. Chim. phys.* 25, 41.

2. Dibenzyl - carbonsäure - (2), 2- β -Phenäthyl-benzoesäure $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 679). *B.* Bei der Reduktion von 3-Benzyl-phthalid oder von 3-Phenyl-3,4-dihydro-isocumarin (Syst. Nr. 2467) mit Natriumamalgam und wenig Salzsäure in siedendem Alkohol (ASAHINA, ASANO, *B.* 62, 176). — *F*: 131—132° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 267).

Methylester $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther unter Kühlung (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 267). — Dickes, stark lichtbrechendes Öl von dumpfigem Geruch. Kp_{25} : 195—196°.

α,α' -Dibrom-4-nitro-2-cyan-dibenzyl, 4-Nitro-2-cyan-stilben-dibromid $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-cyan-stilben und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 59). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 195° bis 197°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Benzin. — Geht beim Erwärmen mit Pyridin oder mit alkoholisch-wässriger Kaliumcarbonat-Lösung wieder in 4-Nitro-2-cyan-stilben über. Verharzt bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung.



3. 1.1 - Diphenyl - äthan - carbonsäure - (2), β,β - Diphenyl - propionsäure, Benzhydrylessigsäure, β -Phenyl-hydrozimtsäure $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 680; E I 286). *B.* Zur Bildung aus Zimtsäure, Benzol und Aluminiumchlorid (H 680; E I 286) vgl. noch VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* 56, 1132 Anm. 2. Durch Erhitzen von Zimtsäure-chlorid mit überschüssigem Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure, neben β,β -Diphenyl-propiophenon (McKENZIE, BARROW, *Soc.* 119, 72). Aus Zimtsäure und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 454). Durch Kochen von β,β -Diphenyl-propionsäure-methylanilid oder -äthylanilid mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. Romania* 10, 29, 116; *C.* 1928 II, 755; 1929 I, 2162). Bei der Einw. von Benzol auf Zimtsäure-diazoniumchlorid-(4) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (KNOWLES, *Am. Soc.* 43, 896). — *F*: 155° (M., I.), 150° (P. Mitarb.), 149—150° (McK., B., *Soc.* 119, 72). — Liefert mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther 1.1.3.3-Tetraphenyl-propanol-(1) (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 453).

Methylester $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 680). *B.* Aus der Säure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* 56, 1132) oder durch Einw. von gesättigter methylalkoholischer Salzsäure oder von Diazomethan (HERZIG, SCHLEIFFER, *A.* 422, 328). — Krystalle (aus Petroläther); *F*: 56—59° (H., SCH.). Nadeln (aus Methanol); *F*: 48° (V., R., L.). — Reagiert mit Natrium in Äther wie der Äthylester.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 680; E I 286). *B.* Beim Kochen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* 56, 1132). — Kp_{18} : 183—185° (V., R., L.). D_{15}^{20} : 1,076 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13). Viscosität bei 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Phys. Z.* 25, 573; *C.* 1925 I, 617; *Ph. Ch.* 118, 13, 22, 29. — Gibt bei mehrfältiger Einw. von Natrium in absol. Äther und nachfolgender

Zersetzung mit verd. Essigsäure 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexanol-(3)-on-(4) und wenig 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandion-(3.4) (V., R., L.).

β,β -Diphenyl-propionsäure-diäthylamid $C_{20}H_{25}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus Zimtsäure-diäthylamid und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther oder besser in Toluol (MAXIM, A. ch. [10] 9, 106). — Blättchen (aus Ligroin). F: 76°. Kp_{10} : 225°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

β,β -Diphenyl-propionsäure-hydrazid $C_{15}H_{15}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Bei längerem Kochen von β,β -Diphenyl-propionsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (SIEGLITZ, B. 55, 2041). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 127—128°. — Gibt mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° das Azid, das beim Kochen mit absol. Alkohol [β,β -Diphenyl-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, beim Kochen mit verd. Alkohol außerdem N.N'-Bis- $[\beta,\beta$ -diphenyl-äthyl]-harnstoff liefert.

β,β -Diphenyl-propionsäure-anisylidenhydrazid $C_{23}H_{23}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β,β -Diphenyl-propionsäure-hydrazid mit Anisaldehyd in absol. Alkohol (SIEGLITZ, B. 55, 2041). — Nadeln (aus Eisessig). F: 196°.

4. **1.1-Diphenyl-äthan-carbonsäure-(1), α,α -Diphenyl-propionsäure, Methyl-diphenyl-essigsäure, α -Phenyl-hydratropasäure** $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 681; E I 286). B. Entsteht aus α,α -Diphenyl-propionaldehyd (vgl. H 681) auch beim Behandeln mit Ozon in Chloroform (LEBEDEW, ANDREJEWSKI, MATJUSCHKINA, B. 56, 2352; Ж. 54, 228) oder mit Permanganat in Sodalösung (BATEMAN, MARVEL, Am. Soc. 49, 2917). Entsteht aus α -Methyl- α,α -diphenyl-aceton (vgl. H 681) auch bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung bei 0° (B., M., Am. Soc. 49, 2919). Beim Behandeln von Kalium-diphenyl-essigsäuremethylester (S. 467 Z. 9 v. o.) mit Methyljodid und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, MEYER, Helv. 5, 670). Beim Erwärmen von Carbomethoxy-dl-atrolactinsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und konz. Salzsäure (McKENZIE, LESSLIE, B. 61, 161). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Suspension von α,α -Diphenyl-äthyl-kalium (ZIEGLER, SCHNELL, A. 437, 243). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 173—174° (McK., L.). — $Ba(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Verliert das Kristallwasser bei 160° (LEB., ANDR., MAT.).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und absol. Methanol (BATEMAN, MARVEL, Am. Soc. 49, 2917). — Viscose Flüssigkeit. Kp_3 : 149—152°. D_4^{20} : 1,1206; n_D^{20} : 1,5691. — Gibt bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in Äther 2-Methyl-3.3-diphenyl-butanol-(2).

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther 2-Methyl-3.3-diphenyl-butanol-(2) (RAMART, C. r. 173, 1184).

Phenylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln von Diphenylketen mit Kaliumphenolat in Äther + Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (STAUDINGER, MEYER, Helv. 5, 670). — Öl. $Kp_{0,3}$: 78—85°.

Benzylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Natriumamid auf Diphenyllessigsäure-benzylester in absol. Äther und Umsetzung der Natriumverbindung mit Methyljodid in siedendem Benzol (RAMART, C. r. 178, 396). — Prismen. F: 71—72° (R.). Kp_{10} : 230—233°. Sehr leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in Toluol β,β -Diphenyl-propylalkohol (R., AMAGAT, C. r. 179, 899; A. ch. [10] 8, 292).

5. **4-Methyl-diphenylmethan- α -carbonsäure, Phenyl-p-tolyl-essigsäure, 4-Methyl-diphenyllessigsäure** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) **Links-drehende Phenyl-p-tolyl-essigsäure** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Amid $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch aufeinanderfolgende Behandlung von links-drehender Phenyl-p-tolyl-essigsäure (E I 287) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad und mit Ammoniak in Äther (McKENZIE, SMITH, Soc. 121, 1357). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 150,5—151,5°. $[\alpha]_D^{20}$: —2,2° (Alkohol; c = 2), —1,9° (Aceton; c = 1,6). — Wird durch sehr verdünnte alkoholische Kalilauge schnell racemisiert.

b) **Inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 681; E I 287). Bei der Umsetzung des Kaliumsalzes mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und Einw. von Luft auf das Reaktionsprodukt entsteht Phenyl-p-tolyl-keton (STAUDINGER, MEYER, Helv. 5, 677).

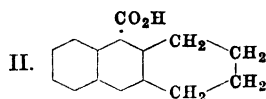
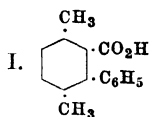
Benzylester $C_{22}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln von phenyl-p-tolyl-essigsäurem Natrium mit Benzylchlorid in Benzylalkohol bei 120° (RAMART, AMAGAT, C. r. 179, 900; A. ch. [10] 8, 274). — Öl. Kp_{12} : 252°. Leicht löslich in Äther, schwer

in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol β -Phenyl- β -tolyl-äthylalkohol (R., A., C. r. 179, 901; A. ch. [10] 8, 292). Gibt bei der Behandlung mit Natriumamid in Äther bei 25—30° und Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Methyljodid α -Phenyl- α -p-tolyl-propionsäure-benzylester (R., A., A. ch. [10] 8, 277).

Amid $C_{15}H_{15}ON = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 681). B. Aus inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Ammoniak in Äthe (McKENZIE, SMITH, Soc. 121, 1357). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 155,5—156,5°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff und in kaltem Benzol, sehr schwer in Wasser.

6. **Diphenyl - [β -propionsäure] - (2), β -[Diphenyl] - (2)] - propionsäure, 2-Phenyl-hydrozimtsäure** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus [2-Phenylbenzyl]-malonsäure durch Erhitzen mit Wasser (v. BRAUN, MANZ, A. 468, 276). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Schwefelkohlenstoff und Erwärmen des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Ligroin auf dem Wasserbad 4-Phenyl-hydrindon-(1).

7. **3,6-Dimethyl-diphenyl-carbonsäure-(2), 3,6-Dimethyl-2-phenyl-benzoesäure** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I. B. Beim Erhitzen von 1,4-Dimethyl-fluorenol mit Kaliumhydroxyd auf 235—240° (SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG, B. 53, 1397). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wieder 1,4-Dimethyl-fluorenol. Wird durch methylalkoholische Salzsäure bei Zimmertemperatur nicht verestert. — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Pulver.



8. **1,2,3,4-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(9)** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II. B. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Isopropylalkohol (MEERWEIN, MIGGE, B. 62, 1049). — Schwach bläulich fluoreszierende Nadeln (aus Tetrachloräthylen). F: 205—206°. Zeigt im Kathodenlicht hellblaues Leuchten. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1,2,3,4-Tetrahydro-anthrachinon.

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure und Diazomethan in Äther (MEERWEIN, MIGGE, B. 62, 1049). — Prismen (aus Petroläther). F: 67—68°.

4. Carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. **1,3-Diphenyl-propan-carbonsäure-(2), β, β' -Diphenyl-isobuttersäure, Dibenzylessigsäure** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ (H 682; E I 288). B. Bei tropfenweisem Zusatz von 30%igem Wasserstoffperoxyd zu einer siedenden Lösung von 1,1,4,4-Tetrabenzyl-butandion-(2,3) in Alkohol und etwas Kalilauge (SCHEIBLER, EMDEN, A. 434, 280). — F: 87°; Kp_{18} : 235° (MAXIM, Bl. [4] 39, 1024). — Bei der Umsetzung mit Thionylchlorid (E I 288) entsteht 2-Benzyl-hydrindon-(1) als Hauptprodukt, wenn man das Reaktionsprodukt zu langsam oder unter zu hohem Druck destilliert (MILLS, AKERS, Soc. 127, 2478).

Dibenzylessigsäure-methylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 683). B. Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Acetessigester (oder Benzylacetessigester?) in Natriummethylatlösung (HILL, Soc. 1926, 956).

Dibenzylessigsäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 683). B. Durch zweimalige Einw. von je 1 Mol Natriumäthylat und Benzylchlorid auf Acetessigester in absol. Alkohol (MILLS, AKERS, Soc. 127, 2476). — Kp_{25} : 211° (SCHEIBLER, EMDEN, A. 434, 274 Anm. 1); Kp_{19} : 209° (M., A.). — Gibt bei der Einw. von Natrium oder Kalium in Äther das Natriumsalz bzw. Kaliumsalz des 1,1,4,4-Tetrabenzyl-buten-(2)-diols-(2,3) $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot C(OMe)=]_2$; diese Salze geben bei der Hydrolyse mit Wasser 1,1,4,4-Tetrabenzyl-butanol-(3)-on-(2) und geringere Mengen 1,1,4,4-Tetrabenzyl-butandion-(2,3) (SCH., E., A. 434, 275, 278); das Kaliumsalz gibt bei der Oxydation mit Luft und nachfolgenden Hydrolyse 1,1,4,4-Tetrabenzyl-butandion-(2,3) (SCH., A. 434, 279) und setzt sich mit Äthylbromid in Äther zu 2,3-Diäthoxy-1,1,4,4-tetrabenzyl-buten-(2) (E II 6, 1044) um (SCH., E., A. 434, 278). Dibenzylessigsäure-äthylester liefert beim Erwärmen mit Natriumamid auf 85° Dibenzylacetamid und Bis-dibenzylacetamid (SCH., E., A. 434, 282).

Dibenzylessigsäure-p-tolylder C₂₃H₂₂O₂ = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO₂·C₆H₄·CH₃. B. Bei der Einw. von Phosphoroxchlorid auf ein Gemisch aus Dibenzylessigsäure und p-Kresol (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] 115, 105). — Prismen (aus Methanol). F: 78—79°.

Dibenzylacetylchlorid C₁₆H₁₅OCl = (C₆H₅·CH₂)₂CH·COCl (E I 288). Zur Bildung aus Dibenzylessigsäure und Thionylchlorid vgl. JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 416; MILLS, AKERS, *Soc.* 127, 2477, 2478; MAXIM, *Bl.* [4] 39, 1025. — Kp₁₈: 202°; Kp₁₁: 192° (MA.); Kp₁₇: 203—205° (J., Sc.); Kp₁₃: 197° (ML., A.).

Dibenzylessigsäure - amid, Dibenzylacetamid C₁₆H₁₇ON = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·NH₂ (H 683). B. Zur Bildung aus dem Chlorid und Ammoniak vgl. MILLS, AKERS, *Soc.* 127, 2477; MAXIM, *Bl.* [4] 39, 1026. Neben Bis-dibenzylacetamid beim Erwärmen von Dibenzylessigsäure-äthylester mit Natriumamid auf 85° (SCHEIBLER, EMDEN, *A.* 484, 282). — Liefert bei längerem Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther α,α-Dibenzyl-aceton (ML., A.); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid (MAXIM, *C. r.* 182, 1395; *A. ch.* [10] 9, 84).

Dibenzylessigsäure-methylamid C₁₇H₁₉ON = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·NH·CH₃. B. Aus dem Chlorid und Methylamin in mit Äther überschichteter wäbriger Lösung unter Kühlung (MAXIM, *Bl.* [4] 39, 1026). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Dibenzylessigsäure - dimethylamid C₁₈H₂₁ON = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·N(CH₃)₂. B. Analog dem Methylamid (MAXIM, *Bl.* [4] 39, 1026). — Krystalle. F: 45°. Kp₁₈: 229°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Dibenzylessigsäure - diäthylamid C₂₀H₂₃ON = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·N(C₂H₅)₂. B. Aus dem Chlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C. r.* 182, 1395; *Bl.* [4] 39, 1027; *A. ch.* [10] 9, 62). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56°. Kp₁₃: 225°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Reagiert nicht mit Äthyl- oder Phenylmagnesiumbromid (ML., *C. r.* 182, 1395).

Bis-dibenzylacetamid C₃₃H₃₁O₂N = [(C₆H₅·CH₂)₂CH·CO]₂NH. B. Neben Dibenzylacetamid beim Erwärmen von Dibenzylessigsäure-äthylester mit Natriumamid auf 85° (SCHEIBLER, EMDEN, *A.* 484, 282). — F: 172—173°. Schwer löslich in Wasser.

Dibenzylessigsäure-hydroxylamid, Dibenzylacethydroxamsäure C₁₆H₁₇O₂N = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·NH·OH bzw. desmotrope Form. B. Aus Dibenzylacetylchlorid und Hydroxylamin in trockenem Benzol erst unter Kühlung, dann bei 80° (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 417). In geringer Menge aus Dibenzylessigsäure-äthylester und Hydroxylamin in Natriummethylat-Lösung bei 60—70° (J., Sc.). — Krystalle (aus Benzol). F: 146°. Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in kaltem Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löslich in Alkalilauge. — Kupfersalz. Grün.

Dibenzylacethydroxamsäure-acetat C₁₈H₁₉O₃N = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·NH·O·CO·CH₃. B. Aus Dibenzylacethydroxamsäure und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 418). — Krystalle (aus Benzol), Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 126°. Löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Silbersalz. Färbt sich bei 125° braun, bei 145° schwarz. Beim Erhitzen auf dem Spatel tritt Isocyanatgeruch auf. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Ammoniak. Färbt sich am Licht purpurrot. Beim Umsetzen mit Kaliumbromid in Wasser und Erwärmen entsteht N,N'-Bis-dibenzylmethyl-harnstoff.

Dibenzylacethydroxamsäure - benzoat C₂₃H₂₁O₃N = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·NH·O·CO·C₆H₅. B. Aus Dibenzylacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in verd. Alkalilauge (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 417). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumäthylat-Lösung und Fällen mit Äther geringe Mengen eines Kaliumsalzes, das sich beim Erhitzen unter Bildung von Kaliumbenzoat und Auftreten von Isocyanat-Geruch zersetzt und in wäbr. Lösung schon bei Zimmertemperatur in N,N'-Bis-dibenzylmethyl-harnstoff übergeht. — Silbersalz AgC₂₃H₂₀O₃N. Verpufft bei 143° unter Bildung von Silberbenzoat und Dibenzylmethyl-isocyanat (Syst. Nr. 1734).

Dibenzylessigsäure-azid C₁₆H₁₅ON₃ = (C₆H₅·CH₂)₂CH·CO·N₃. B. Aus Dibenzylacetylchlorid und Kaliumazid in wäbr. Aceton unterhalb 15° (POWELL, *Am. Soc.* 51, 2438). — Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 51—53° (Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Bildung von Dibenzylmethyl-isocyanat (Syst. Nr. 1734).

Bis - [2 - nitro - benzyl] - essigsäure, 2,2' - Dinitro - dibenzylessigsäure C₁₆H₁₄O₆N₄ = (O₂N·C₆H₄·CH₂)₂CH·CO₂H (H 683; E I 288). Zur Darstellung aus Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester (H 683) vgl. GABRIEL, WOLTER, *B.* 56, 2446.

Chlorid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot COCl$. B. Durch Erhitzen von Bis-[2-nitrobenzyl]-essigsäure mit 1 Mol PCl_5 auf dem Wasserbad (GABRIEL, WOLTER, B. 56, 2446). — Krystalle (aus Benzol). F: 91—92°.

Amid $C_{16}H_{13}O_2N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und Ammoniak in Benzol (GABRIEL, WOLTER, B. 56, 2447). — Blättchen. F: 162°. Löslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Brom und folgenden kurzen Kochen N-[2,2'-Dinitro-dibenzylmethyl]-carbamidsäure-methylester (Syst. Nr. 1734).

2. **2,3 - Diphenyl - propan - carbonsäure - (1), β, γ - Diphenyl - buttersäure** $C_{16}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 683; E I 288). B. Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, MANZ, A. 468, 266). — Liefert beim Aufbewahren mit überschüssigem Thionylchlorid in der Kälte und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-Phenyl-tetralon-(1).

Nitril $C_{16}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Neben α -Methyl-stilben beim Behandeln von β, γ -Diphenyl-propylbromid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, MANZ, A. 468, 266). — Öl. Kp_{15} : 204—206°.

3. **3,3 - Diphenyl - propan - carbonsäure - (1), γ, γ - Diphenyl - buttersäure, β -Benzhydryl-propionsäure** $C_{16}H_{13}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 685). B. Durch katalytische Hydrierung von 1,1-Diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(3) (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 25). — F: 105°.

4. **1,1 - Diphenyl - propan - carbonsäure - (1), α, α - Diphenyl - buttersäure, Äthyl-diphenyl-essigsäure** $C_{16}H_{13}O_2 = C_2H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ (H 685; E I 289). B. Zur Bildung durch Oxydation von Äthyl-diphenyl-acetaldehyd mit Silberoxyd (H 685) vgl. TIEFFENAU, ORCHOW, Bl. [4] 29, 429. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf α, α -Diphenyl-propyl kalium (ZIEGLER, SCHNELL, A. 487, 246). — Nadeln (aus Benzin). F: 172—173° (T., O.). — $AgC_{16}H_{13}O_2$ (Z., SCH.).

Äthylester $C_{18}H_{21}O_2 = C_2H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von „diphenylmethylenkohlenwasserstoff, Kalium“ (S. 467) mit überschüssigem Äthyljodid in Toluol + Äther (STAUDINGER, MEYER, Helv. 5, 669). Beim Versetzen von Diphenylketen mit Kaliumäthylat in Benzol + Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Äthyljodid (ST., M., Helv. 5, 672). — $Kp_{0.2}$: 137—140°.

5. **β -Phenyl- β -o-tolyl-propionsäure, β -o-Tolyl-hydrozimtsäure** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus β -o-Tolyl-zimtsäure durch Reduktion (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 289). — Krystalle. F: 129°.

Chlorid $C_{16}H_{15}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{16} : 189° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 289). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-o-Tolyl-hydrindion-(1).

6. **β -Phenyl- β -m-tolyl-propionsäure, β -m-Tolyl-hydrozimtsäure** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus β -m-Tolyl-zimtsäure durch Reduktion (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 285). — Tafeln. F: 109°. Kp_{15} : 206—210°.

Chlorid $C_{16}H_{15}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{16} : 200° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 286). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5-Methyl-3-phenyl-hydrindion-(1).

7. **β -Phenyl- β -p-tolyl-propionsäure, β -p-Tolyl-hydrozimtsäure** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 685). B. Aus β -p-Tolyl-zimtsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 291). — F: 140°. Kp_{14} : 230—232°.

Äthylester $C_{18}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Hydrierung von β -p-Tolyl-zimtsäure-äthylester in Gegenwart von Nickel unter Druck (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 295). — F: 41°. Kp_{14} : 205—207°.

Chlorid $C_{16}H_{15}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{14} : 194° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 291). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-p-Tolyl-hydrindion-(1).

8. **α -Phenyl- α -p-tolyl-propionsäure, Methyl-phenyl-p-tolyl-essigsäure** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Natronlauge oder Kalilauge auf dem Wasserbad (RAMART, AMAGAT, C. r. 179, 901; A. ch. [10] 8, 275). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

Benzylester $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Phenyl-p-tolyl-essigsäure-benzylester mit Natriumamid und Methyljodid in absol. Äther (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 179, 900; *A. ch.* [10] 8, 275, 277). — Gelbliches, sehr viscoses Öl. Kp_{12} : 252°.

Amid $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Behandlung der Säure mit Thionylchlorid und mit konz. Ammoniak (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 276). — Krystalle (aus Äther). F : 85—86°. Leicht löslich in Äther. — Gibt bei zweimaliger Reduktion mit Natrium und Alkohol β -Phenyl- β -p-tolyl-propylamin und ein Gemisch neutraler Produkte, das bei der Vakuumdestillation in Gegenwart von Phosphorpentoxyd einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ (Kp_{12} : 175—180°) liefert (R., A., *A. ch.* [10] 8, 295, 324).

9. 4,4'-Dimethyl-diphenylmethan- α -carbonsäure, 4,4'-Dimethyl-diphenyl-essigsäure, Di-p-tolyl-essigsäure $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$ (H 685). *B.* Aus den öligen Produkten, die beim Erhitzen von 2,2,2-Trichlor- oder 2,2,2-Tribrom-1,1-di-p-tolyl-äthan mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° entstehen, durch mehrstündige Einw. von konz. Salzsäure (HARRIS, FRANKFORDER, *Am. Soc.* 48, 3148). Durch Oxydation von Di-p-tolyl-acetaldehyd mit feuchtem Silberoxyd in 96%igem Alkohol im Rohr bei 100° (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* 59, 1037; *Ж.* 57, 434). Bei der Einw. von Wasser auf Di-p-tolyl-keten (GILMAN, ADAMS, *R.* 48, 465). Neben dem Amid (s. u.) beim Erhitzen von Di-p-tolyl-malonsäure-diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 106—108° (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1814).

Äthylester $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 685). *B.* Aus Di-p-tolyl-keten und Alkohol (GILMAN, ADAMS, *R.* 48, 465).

Amid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei Di-p-tolyl essigsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F : 190° (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1814). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

5. Carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_2$.

1. 1,4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2), γ -Phenyl- α -benzyl-buttersäure, Benzyl- β -phenäthyl-essigsäure $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 290). Die Konstitution der H 686 unter dieser Formel beschriebenen Verbindung ist nicht aufgeklärt. — *B.* Durch Hydrierung von α -Benzyl- β -benzyliden-propionsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2586). Aus 1-Brom-1,4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester(?) (S. 490) durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol und Verseifung mit alkoh. Kalilauge (ST., SCH., *B.* 60, 2585). — Prismen (aus Petroläther). F : 55—57° (ST., SCH.), 54° (LEUCHS, *B.* 61, 145). Kp_{12} : 233—234° (L.). — Gibt bei aufeinanderfolgendem Umsetzen mit PCl_5 in Chloroform, Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad, Destillieren unter vermindertem Druck und Behandeln mit Ammoniak in Äther + Petroläther 2-Benzyl-tetralon-(1) und geringere Mengen Benzyl- β -phenäthyl-essigsäure-amid (s. u.) (L.).

Chlorid $C_{17}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 290). Kp_{12} : 198—202° (v. BRAUN, *B.* 61, 441). — Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad, 2-Benzyl-tetralon-(1).

Amid $C_{17}H_{18}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Benzol). F : 133—134° (LEUCHS, *B.* 61, 145).

2. 2,4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(1), β,δ -Diphenyl- n -valeriansäure $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Wasserstoff auf das Enol-lacton der β -Phenyl- γ -benzoyl-buttersäure (Syst. Nr. 2468) in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Aceton (MANNICH, BUTZ, *B.* 62, 462). In geringer Menge durch Reduktion von β -Phenyl- γ -benzoyl-buttersäure mit amalgamiertem Zink und wäBrig-methylalkoholischer Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (M., B.). — Nadeln (aus 60%igem Aceton). F : 109—110°. Ziemlich leicht löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. Leicht löslich in Sodalösung.

3. 1-Phenyl-3-m-tolyl-propan-carbonsäure-(2), 3-Methyl-dibenzylessigsäure Benzyl-m-xylyl-essigsäure $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-dibenzylmalonsäure über den Schmelzpunkt (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 287). — F : 67—68°. — Liefert bei der Umsetzung mit Thionylchlorid und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad, 5-Methyl-2-benzyl-hydrindon-(1).

4. 1-Phenyl-3-p-tolyl-propan-carbonsäure-(2), 4-Methyl-dibenzylessigsäure Benzyl-p-xylyl-essigsäure $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.*

Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 293). — Krystalle (aus Petroläther). F: 88—89°. Kp₁₃: 235—237°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ein nicht einheitliches Keton C₁₇H₁₆O.

Amid C₁₇H₁₉ON = CH₃·C₆H₄·CH₂·CH(CH₂·C₆H₅)·CO·NH₂. F: 131° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 293), 134° (v. B., HAMANN, B. 65 [1932], 1583).

5. **1.2-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2), α-Phenyl-α-benzyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-benzyl-essigsäure** C₁₇H₁₈O₂ = C₆H₅·CH₂·C(C₆H₅)(C₂H₅)·CO₂H. B. Man erhitzt das Amid (s. u.) 24 Stdn. mit Chlorwasserstoff-Eisessig und einigen Tropfen Wasser im Rohr auf 180° (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 16). — Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Äther und Essigester, sehr schwer in Alkohol und Benzol. — Natriumsalz NaC₁₇H₁₇O₂. Das unbeständige Hydrat kristallisiert in Nadeln.

Methylester C₁₈H₂₀O₂ = C₆H₅·CH₂·C(C₆H₅)(C₂H₅)·CO₂·CH₃. B. Durch Behandeln der Säure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad und Erwärmen des Chlorids mit überschüssigem Methanol und Pyridin (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 17). — Krystalle. F: 61°. Kp₁₆: 196—197° (unter geringer Zersetzung).

Amid C₁₇H₁₉ON = C₆H₅·CH₂·C(C₆H₅)(C₂H₅)·CO·NH₂. B. Durch Hydrolyse des Nitrils mit 85%iger Schwefelsäure bei 100° oder besser mit Kaliumhydroxyd in siedendem Isoamylalkohol (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 15). — Krystalle. F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Essigester. — Liefert bei 24-stdg. Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig und einigen Tropfen Wasser im Rohr auf 180° die Säure (s. o.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Phenyl-β-benzyl-butylalkohol und geringe Mengen β-Phenyl-β-benzyl-butylamin (BL., A. ch. [10] 2, 24, 26).

Nitril C₁₇H₁₇N = C₆H₅·CH₂·C(C₆H₅)(C₂H₅)·CN. B. Aus α-Äthyl-benzylcyanid beim Behandeln mit Natriumamid und Benzylchlorid in Äther unter Kühlung (BLONDEAU, C. r. 174, 1425; A. ch. [10] 2, 10). — Sehr viscose Flüssigkeit. Kp₁₇: 201° (unkorr.). — Verseifung s. im vorangehenden Artikel. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.2-Diphenyl-butan und wenig β-Phenyl-β-benzyl-butylamin (BL., A. ch. [10] 2, 38).

6. **1.1-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2), α-Äthyl-β-β-diphenyl-propionsäure, α-Benzhydryl-buttersäure, Äthyl-benzhydryl-essigsäure** C₁₇H₁₈O₂ = (C₆H₅)₂CH·CH(C₂H₅)·CO₂H.

Amid C₁₇H₁₉ON = (C₆H₅)₂CH·CH(C₂H₅)·CO·NH₂ (H 687). B. Neben 1.1-Diphenyl-butan beim Kochen von α-Äthyl-β-β-diphenyl-propiophenon mit Natriumamid in Xylol (ALBESCO, A. ch. [9] 18, 257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol und Äther.

7. **2-Methyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(3), β-Methyl-γ-γ-diphenyl-buttersäure, β-Benzhydryl-buttersäure** C₁₇H₁₈O₂ = (C₆H₅)₂CH·CH(CH₃)·CO₂H. B. Durch katalytische Hydrierung von β-Diphenylmethyl-buttersäure (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 25). — F: 113°.

8. **2-Methyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(2), α,α-Dimethyl-β-β-diphenyl-propionsäure, α-Benzhydryl-isobuttersäure, Dimethyl-benzhydryl-essigsäure** C₁₇H₁₈O₂ = (C₆H₅)₂CH·C(CH₃)₂·CO₂H (H 687). B. Durch Verseifung des Amids mit alkoh. Kalilauge (ALBESCO, A. ch. [9] 18, 248). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von α,α-Dimethyl-β-β-diphenyl-propiophenon mit Natriumamid in Xylol (RAMART, A., C. r. 174, 1290; A., A. ch. [9] 18, 247).

Amid C₁₇H₁₉ON = (C₆H₅)₂CH·C(CH₃)₂·CO·NH₂. B. Beim Kochen von α,α-Dimethyl-β-β-diphenyl-propiophenon mit Natriumamid in Xylol, neben anderen Produkten (RAMART, ALBESCO, C. r. 174, 1290; A., A. ch. [9] 18, 246, 248). Durch Behandeln der Säure mit Thionylchlorid und Umsetzung des Chlorids mit Ammoniak in absol. Äther (A., A. ch. [9] 18, 249). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 122°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer löslich in Ligroin.

9. **1.1-Diphenyl-butan-carbonsäure-(1), α,α-Diphenyl-n-valeriansäure, Propyl-diphenyl-essigsäure** C₁₇H₁₈O₂ = (C₆H₅)₂C(CH₂·C₂H₅)·CO₂H. B. Durch Oxydation von Propyl-diphenyl-acetaldehyd mit Chromtrioxyd in Eisessig unter Kühlung (DANILOW, Ж. 52, 393, 396; C. 1923 III, 1018). Aus Propyl-diphenyl-acetaldoxim durch 5-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und längeres Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 200° (D.). — Plättchen (aus Alkohol). F: 155,5°. Löslich in siedendem Ligroin, leicht löslich in Alkohol. — Ammoniumsalz. Krystallinisch. Löslich in Wasser. Wird durch warmes Wasser teilweise hydrolysiert. — AgC₁₇H₁₇O₂. Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Ca(C₁₇H₁₇O₂)₂ + 2H₂O. Löslich in Wasser.

Benzylester $C_{24}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Propyl-diphenyl-essigsäure und Benzylbromid in Toluol auf dem Wasserbad (DANILOW, *Ж.* 52, 398; *C.* 1923 III, 1017). — Krystalle (aus Benzin). *F.*: 68—69°.

Amid $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5)_2C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 102° (DANILOW, *Ж.* 52, 399; *C.* 1923 III, 1017). Leicht löslich in Alkohol.

10. **2-Methyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(1), α, α -Diphenyl-isovaleriansäure, Isopropyl-diphenyl-essigsäure** $C_{17}H_{19}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot H$ (E I 291). *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, *C. r.* 178, 397). Aus Methyl- $[\alpha, \alpha$ -diphenyl-isobutyl]-äther und aus α, α -Dimethyl- β, β -diphenyl-äthylen bei 2—3-tägigem Schütteln mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther und nachfolgendem Einleiten von Kohlendioxyd (ZIEGLER, COLONTUS, SCHÄFER, *A.* 473, 51, 52). — Krystalle (aus verd. Methanol). *F.*: 168—169° (Z., C., SCH.).

Benzylester $C_{24}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid in Äther und anschließenden Kochen mit Isopropyljodid in Benzol (RAMART, *C. r.* 178, 396). — *F.*: 73—74°. *Kp.*: 225°.

Nitril $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$ (E I 291). Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 59° (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] 43, 327).

11. **1-Phenyl-1-p-tolyl-propan-carbonsäure-(3), γ -Phenyl- γ -p-tolyl-buttersäure** $C_{17}H_{19}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 296). — *Kp.*: 238—239°.

Chlorid $C_{17}H_{17}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *Kp.*: 205—208° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 296). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-p-Tolyl-tetralon-(1).

Nitril $C_{17}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-1-phenyl-1-p-tolyl-propan mit Kaliumcyanid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 295). — Flüssigkeit. *Kp.*: 211—222°.

6. Carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_2$.

1. **1.5-Diphenyl-pentan-carbonsäure-(2), δ -Phenyl- α -benzyl-*n*-valeriansäure, Benzyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-essigsäure** $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-malonsäure durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 268). — Zähes Öl. *Kp.*: 243—245°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 2- $[\gamma$ -Phenyl-propyl]-indanon-(1).

2. **1.5-Diphenyl-pentan-carbonsäure-(3), Di- β -phenäthyl-essigsäure** $C_{18}H_{20}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2) \cdot CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Di- β -phenäthyl-malonsäure beim Erhitzen auf 200—210° (LEUCHS, *A.* 461, 44). — Tafeln (aus Petroläther). *F.*: 49—50°. *Kp.*: 243—245°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit PCl_5 in Chloroform, Erhitzen auf 100°, Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck und Behandeln mit Ammoniak 2- β -Phenäthyl-tetralon-(1) und geringe Mengen Di- β -phenäthyl-essigsäure-amid.

Amid $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 164° bis 165° (LEUCHS, *A.* 461, 44). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

3. **2.2-Dimethyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(1), β, β -Dimethyl- α, α -diphenyl-buttersäure, tert.-Butyl-diphenyl-essigsäure** $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Natrium-tert.-butyl-diphenyl-methyl (Syst. Nr. 2357) (CONANT, BIGELOW, *Am. Soc.* 50, 2045). — Krystalle (aus wäbr. Methanol). *F.*: 160°.

4-Nitro-benzylester $C_{28}H_{25}O_4N = (CH_3)_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 77° (CONANT, BIGELOW, *Am. Soc.* 50, 2045).

7. Carbonsäuren $C_{19}H_{22}O_2$.

1. **1.6-Diphenyl-hexan-carbonsäure-(3), β -Phenäthyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-essigsäure** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β -Phenäthyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-malonsäure im Vakuum (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 62, 240). — Dickflüssiges Öl. *Kp.*: 263—265°.

Äthylester $C_{21}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Ziemlich zähflüssiges Öl. Kp_{18} : ca. 253—255° (v. BRAUN, TEUFFERT, B. 62, 240). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ε -Phenyl- β -[β -phenäthyl]- n -amylalkohol (E II 6, 653).

2. **4-Methyl-2,4-diphenyl-pentan-carbonsäure-(2)**, α,γ -**Dimethyl- α,γ -diphenyl- n -valeriansäure** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Isopropenylbenzol auf α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die entstandene rotbraune Lösung (ZIEGLER, Mitarb., A. 473, 23). — Ölig. — $AgC_{19}H_{21}O_2$.

3. **2,3-Dimethyl-1,3-diphenyl-butan-carbonsäure-(1)**, β,γ -**Dimethyl- α,γ -diphenyl- n -valeriansäure** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Propenylbenzol auf α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die entstandene braunrote Lösung (ZIEGLER, Mitarb., A. 473, 23). — Nadeln (aus Benzin). F: 146—147°. — $AgC_{19}H_{21}O_2$.

4. **1,2-Diphenyl-hexan-carbonsäure-(1)**, α,β -**Diphenyl-önanthsäure** $C_{19}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Umsetzung von Stilben mit Lithiumbutyl in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., A. 473, 35). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 102°.

5. **1,1-Diphenyl-hexan-carbonsäure-(1)**, α,α -**Diphenyl-önanthsäure, n -Amyl-2-diphenyl-essigsäure** $C_{19}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Behandlung von α,α -Diphenyl-äthylen mit Lithiumbutyl in Benzol und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., A. 473, 32; Z., D.R.P. 487727; C. 1930 I, 2006; Frdl. 16, 71). Beim Behandeln von 1-Methoxy-1,1-diphenyl-hexan mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die Reaktions-Lösung (Z., Mitarb., A. 473, 32). — Krystalle (aus Benzin). F: 104—105°. — $AgC_{19}H_{21}O_2$.

8. Carbonsäuren $C_{20}H_{24}O_2$.

Bis-[tert.-butyl-acetylenyl]-phenyl-essigsäure $C_{20}H_{24}O_2 = [(CH_3)_3C \cdot C \equiv C]_2 C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Beim Schütteln von 1,1,2,2-Tetrakis-[tert.-butyl-acetylenyl]-1,2-diphenyl-äthan mit Kalium-Natrium-Legierung oder besser mit flüssigem 40%igem Natriumamalgam in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ROSSANDER, MARVEL, Am. Soc. 51, 935). Beim Schütteln von Bis-[tert.-butyl-acetylenyl]-phenyl-brommethan mit 40%igem Natriumamalgam oder mit Magnesium und Jod in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die erhaltenen Lösungen (R., M.). — Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 154—156°. [JACOBSHAGEN]

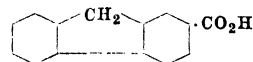
9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$.

α -**Naphthylpropiolsäure** $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ (H 689). B. Beim Behandeln von β -[Naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester mit Brom in Schwefelkohlenstoff und Kochen des entstandenen Dibromids mit 4%iger alkoholischer Kalilauge (WEST, Am. Soc. 42, 1666). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 138—139°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in heißem Tetrachlorkohlenstoff. — Entfärbt Permanganat-Lösung, gibt aber keine definierten Produkte. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein Säureanhydrid(?) vom Schmelzpunkt 207—209°.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_2$.

1. **Fluoren-carbonsäure-(2)** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.



Nitril, 2-Cyan-fluoren $C_{14}H_9N = C_{13}H_9 \cdot CN$ (H 690). Kp_{10} : 240° (v. BRAUN, ENGEL, B. 57, 192). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 100° unter Druck 2-Aminomethyl-fluoren und Bis-[fluorenyl-(2)-methyl]-amin.

2. **Fluoren-carbonsäure-(9), Diphenylenessigsäure** $C_{14}H_{10}O_2 =$
 $\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix} \cdot CO_2H$ (H 690; E I 291). B. Zur Bildung durch Einw. von Kohlendioxyd auf Fluoren-natrium vgl. noch SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 193; KLEGL, B. 62, 1329. Bildet sich auch bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Fluoren-lithium (SCH., BE.). Beim Behandeln von fluorenhaltigem Phenanthren (aus Steinkohlenteer) mit Natrium oder α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (SCH., BE., A. 463, 88; ZIEGLER,

BÄHR, B. 61, 261; vgl. JEANES, ADAMS, *Am. Soc.* 59 [1937], 2609). — Nadeln (aus verschiedenen Lösungsmitteln). Schmilzt je nach den Krystallisationsbedingungen und je nach der Art des Erhitzens bei 226° oder bei 232° (SCH., BE., A. 463, 88, 193), zwischen 221° und 227° (KLIEGL, B. 64 [1931], 2421), bei 224—226° oder bei 232° (J., A., *Am. Soc.* 59, 2620). — Das Kaliumsalz liefert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak eine gelbe Kaliumverbindung, die sich rasch unter Bildung von Fluoren und Kohlendioxyd oxydiert (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 677). Fluoren-carbonsäure-(9) gibt mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_{16}H_8O_4$ ¹⁾ (STOLLÉ, LUTHER, B. 58, 317 Anm. 1).

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{13}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Neben Difluorenyl-(9,9')-dicarbonsäure-(9,9')-dimethylester bei der Einw. von Diazomethan auf Fluoren-carbonsäure-(9) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 194). — Nadeln (aus Methanol). F: 63°. $K_{P_{14}}$: 193°.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{13}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 691; E I 292). Die Natriumverbindung reagiert mit Phenylpropionsäure-äthylester in Äther in Wasserstoffatmosphäre unter Bildung von β -(Fluorenyl-(9))-zimtsäure-äthylester (RUHEMANN, B. 58, 288).

9 - Chlor - fluoren - carbonsäure - (9) - fluorenyl - (9) - ester, Diphenylenchloressigsäure - fluorenyl-(9)-ester $C_{27}H_{17}O_2Cl = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} CCl \cdot CO_2 \cdot HC \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$. B. Durch Kochen von 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-chlorid (H 691) mit 9-Oxy-fluoren und Pyridin in Benzol (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, B. 59, 638). — Krystalle (aus Eisessig). F: 209,5—210°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in warmem Essigester und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief blauvioletter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure 9-Brom-fluoren und 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig im Rohr auf 150° oder beim Kochen mit Silberacetat und Eisessig entsteht 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester (Syst. Nr. 1090).

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. **Stilben - α - carbonsäure, α,β - Diphenyl - acrylsäure, α - Phenyl - zimtsäure** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) **α - Phenyl - trans - zimtsäure, „ α - Phenyl - zimtsäure“** $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 691; E I 294). B. Durch Destillation von Phenyl-benzyl-glykolsäure unter gewöhnlichem Druck (MALKIN, ROBINSON, *Soc.* 127, 376). — F: 170° (M., R.). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* 4, 248.

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 692; E I 294). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von α -Phenyl-trans-zimtsäure-nitril in siedendem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 182). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* 4, 248.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 294). F: 33—34° (v. BRAUN, MANZ, A. 468, 265). $K_{P_{13}}$: 192°. — Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium und Alkohol α -Phenyl-hydrozimtsäure, β,γ -Diphenyl-propylalkohol und 1,2-Diphenyl-propan.

Phenylester $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 692). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* 4, 248.

Amid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 294). Bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung entstehen geringe Mengen Desoxybenzoin (RINKES, R. 46, 270).

α - Phenyl - trans - zimtsäure - nitril $C_{15}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ (E I 294). B. Beim Erhitzen von α -Phenyl-trans-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 181). — Krystalle (aus Petroläther). F: 49—51° (Pr., E., A.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung entsteht hauptsächlich α -Phenyl-trans-zimtsäure-methylester (Pr., E., A.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht verändert (Pr., Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 87).

b) **α - Phenyl - cis - zimtsäure, Allo- α - phenyl - zimtsäure** $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

Allo- α - phenyl - zimtsäure - nitril, α - Phenyl - cis - zimtsäure - nitril (in der Literatur meist als α -Phenyl-zimtsäurenitril bezeichnet) $C_{15}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ (E I 296; vgl.

¹⁾ Die Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] von STOLLÉ, ESTER (*J. pr.* [2] 182 [1932], 1) als Diphenylenoxalessigsäure-

anhydrid $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} C \begin{matrix} CO \cdot O \\ | \\ CO \cdot CO \end{matrix}$ erkannt.

H 692). B. Beim Erhitzen von α-Phenyl-cis-zimtsäure-amid (E I 295) mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 181). Zur Bildung aus Benzylcyanid und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin (H 692) vgl. a. BRAND, LOEHR, J. pr. [2] 109, 374. — F: 87° (RINKES, R. 39, 707). In 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff lösen sich bei 0° 6,7, bei 25° ca. 20 g (BERTHOUD, NICOLET, J. Chim. phys. 25, 41). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei ca. 210° β,γ-Diphenyl-propylamin und geringe Mengen Bis-[β,γ-diphenyl-propyl]-amin (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, B. 60, 2607). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln und im Licht bei verschiedenen Temperaturen: BE., N., J. Chim. phys. 25, 41; Helv. 10, 417; BE., Ph. Ch. 120, 179; J. Chim. phys. 26, 337; WILLIAMS, JAMES, Soc. 1928, 345. Gibt bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Lösung, die auf Zusatz von Wasser ein nicht näher untersuchtes orangefarbenes Phenylindenon abscheidet (PF., Mitarb., J. pr. [2] 121, 87). Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad nicht in den Ester übergeführt (PF., E., A.).

c) **Substitutionsprodukte der α-Phenyl-zimtsäuren** C₁₅H₁₁O₂ = C₆H₅·CH:C(C₆H₅)·CO₂H.

α-[2-Nitro-phenyl]-zimtsäure C₁₅H₁₁O₄N = C₆H₅·CH:C(C₆H₄·NO₂)·CO₂H (H 693). F: 193° bis 194° (NEBER, RÖCKER, B. 56, 1712).

α-[4-Nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-nitril C₁₅H₁₀O₂N₂ = $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \text{NC} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$ (H 694). Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, Mitarb., J. pr. [2] 121, 86. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Behandeln mit Wasser 2-[4-Nitro-phenyl]-inden-(1)-on-(3). Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad nicht in den Ester übergeführt.

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure C₁₅H₁₁O₄N = $\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (H 694; E I 295). Zur Bildung aus 2-Nitro-benzaldehyd, phenylelessigsaurem Natrium und Acetanhydrid (H 694) vgl. a. BAKUNIN, VITALE, Rend. Accad. Sci. fis. Napoli [3a] 33, 270; C. 1929 I, 1455. — F: 196° bis 197°.

2-Nitro-α-phenyl-cis(?) - zimtsäure-nitril C₁₅H₁₀O₂N₂ = O₂N·C₆H₄·CH:C(C₆H₅)·CN (H 695). Zur Bildung aus 2-Nitro-benzaldehyd, Benzylcyanid und Natriumäthylat-Lösung vgl. a. BRAND, LOEHR, J. pr. [2] 109, 366. — Zur Addition von Brom vgl. PLOTNIKOW, J. Chim. phys. 26, 56; BERTHOUD, J. Chim. phys. 26, 337. Reagiert nicht mit Blausäure in Gegenwart von Piperidin in Alkohol; bei 15-stdg. Kochen mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in wäßr. Alkohol mit oder ohne Zusatz von Piperidin erhielten BRAND, LOEHR eine Verbindung C₁₇H₁₃ON₃ (braune Nadeln aus Alkohol; F: 233°; fast unlöslich in Ligroin, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln).

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure C₁₅H₁₁O₄N = $\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (H 695). Zur Trennung des beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit phenylelessigsaurem Natrium und Acetanhydrid entstehenden Gemisches aus cis- und trans-Säure neutralisiert man das Reaktionsprodukt genau mit 20%iger Sodaaflösung, erwärmt vorsichtig, bis alles gelöst ist, filtriert von ausgeschiedenen Harzen ab und versetzt das Filtrat mit der 5-fachen Menge Wasser; nach einigen Stunden krystallisiert freie trans-Säure aus; das Filtrat scheidet bei fraktioniertem Ansäuern mit verd. Salzsäure fast reine cis-Säure aus (PFEIFFER, A. 465, 29). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelblich.

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-3-nitro-α-phenyl-zimtsäure C₁₅H₁₁O₄N = $\begin{matrix} \text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (H 695). Trennung von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 195° (PFEIFFER, A. 465, 30). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rot.

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester C₁₆H₁₃O₄N = O₂N·C₆H₄·CH:C(C₆H₅)·CO₂·CH₃ (H 695). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-nitril in siedendem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 185).

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-chlorid C₁₅H₁₀O₃NCl = O₂N·C₆H₄·CH:C(C₆H₅)·COCl. B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit Phosphortrichlorid und Phosphor-pentachlorid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 183). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93°.

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-chlorid C₁₅H₁₀O₃NCl = O₂N·C₆H₄·CH:C(C₆H₅)·COCl. B. Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 183). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101°.

3-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-amid $C_{15}H_{13}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-chlorid mit Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

3-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-amid $C_{15}H_{13}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 183). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

3-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 184). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 96°. — Läßt sich durch mehrstündige Einw. von siedendem Methanol und Chlorwasserstoff zu ca. 80% in den entsprechenden Methylester überführen.

3-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ (H 696). *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-amid mit Thionylchlorid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 183). Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Benzylcyanid in Gegenwart von wenig Piperidin bei 130–140° (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 375). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (Pf., E., A.; B., L.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure kein Indenon-Derivat (Pf., Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 87). Bleibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in siedendem absolutem Methanol unverändert (Pf., E., A.). Reagiert in Gegenwart von Piperidin mit Blausäure in Alkohol im Rohr bei 100° bzw. mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in siedendem verdünntem Alkohol unter Bildung von α -Phenyl- α' -[3-nitro-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril (B., L., *J. pr.* [2] 109, 368).

4-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure, Allo-4-nitro- α -phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = HC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (H 696). Krystallisiert aus Benzol mit $\frac{1}{2}C_6H_6$ (vgl. H 696) (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 185). Schmilzt benzolhaltig bei 100–120° unter Gasentwicklung. Lösungsmittelfrei bei 142–143°.

4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$ (H 696). *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-nitril mit Chlorwasserstoff in siedendem absolutem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 186).

4-Nitro- α -phenyl-trans(?) -zimtsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (RANFALDI, *R. A. L.* [6] 1, 38). F: 101° bis 102°.

4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-chlorid $C_{15}H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 186). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 95°.

4-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-chlorid $C_{15}H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 185). — Nadeln (aus Ligroin). F: 88–91,5°.

4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-amid $C_{15}H_{13}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-chlorid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat auf 180° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183–184°.

4-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-amid $C_{15}H_{13}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 185). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208,5–210°.

4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 186). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 121–122°; gibt mit der cis-Form Schmelzpunktsdepression (Pf., E., A.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung entsteht 4-Nitro- α -phenyl-trans-zimtsäure-methylester (Pf., E., A.).

4-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, A. 467, 186). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121–122°; gibt mit der trans-Form Schmelzpunktsdepression (Pf., E., A.). — Bleibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung unverändert (Pf., E., A.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure kein Indenon-Derivat (Pf., Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 87).

Die Einheitlichkeit des H 697; E I 296 beschriebenen, aus Benzylcyanid und 4-Nitrobenzaldehyd erhaltenen 4-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitrils (vgl. a. BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 375) ist fraglich (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 165); die analoge Bildung von α -Phenyl-cis-zimtsäure-nitril (S. 482) und 3-Nitro- α -phenyl-cis-zimtsäure-nitril (S. 484) läßt vermuten, daß im wesentlichen die cis-Form vorgelegen hat.

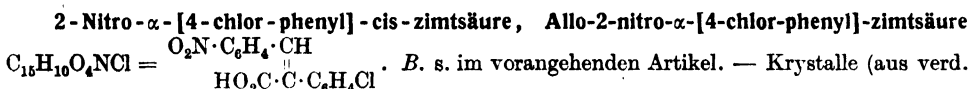


B. s. im folgenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 230° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 90). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird beim Erwärmen unter Bildung von 5-Chlor-2-[4-nitro-phenyl]-inden-(1)-on-(3) violettrot.

4-Chlor- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ (H 697). Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 86, 90. — F: 182°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4-Chlor- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid und geringere Mengen 5-Chlor-2-[4-nitro-phenyl]-inden-(1)-on-(3). Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad nicht verändert.



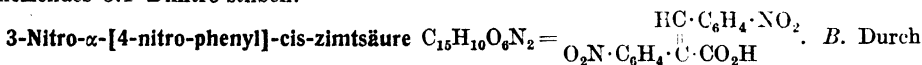
Neben 2-Nitro- α -[4-chlor-phenyl]-cis-zimtsäure bei 24-stdg. Erhitzen von 2-Nitrobenzaldehyd mit 4-chlor-phenylessigsäurem Kalium und Acetanhydrid auf dem Wasserbad unter Durchleiten von trockener Luft; aus dem mit Wasser erwärmten Reaktionsgemisch scheidet sich die trans-Säure zuerst aus (NYLÉN, *B.* 53, 159). — Gelbliche Würfel (aus Eisessig). F: 190,2—190,7° (korrr.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt kein Anilinsalz. — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. — Calciumsalz. Prismen. Schwer löslich in Alkohol. — Bariumsalz. Gelbe Würfel. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.



Alkohol), F: 148,5—150° (korrr.); Prismen mit 1 $CH_3 \cdot CO_2H$ (aus Eisessig), die bei 104—125° schmelzen und die Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur abgeben (NYLÉN, *B.* 53, 160). — Bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht in Benzol-Lösung sinkt der Schmelzpunkt auf 120—130°. Wird durch Jod nicht umgelagert. Entfärbt Brom und Permanganat. Liefert ein bei 124° schmelzendes Anilinsalz. — Ammoniumsalz. Leicht löslich in kaltem Wasser.



In geringer Menge neben 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure und anderen Verbindungen bei 1-stdg. Erwärmen von 4-Nitro-phenylessigsäure und 3-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Piperidin erst auf 110°, dann auf 150° (HARRISON, WOOD, *Soc.* 1926, 580). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei längerem Kochen von 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure-amid mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser; wird ferner neben 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure bei analoger Behandlung von 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid und von 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis(?)-zimtsäure-nitril erhalten (H., W., *Soc.* 1926, 1196, 1198). — Blaßgelbe Prismen (aus Äthylacetat). F: 221°. Schwer löslich in Methanol und Äthylacetat. — Gibt beim Erhitzen mit Piperidin auf 225° hochschmelzendes 3,4'-Dinitro-stilben.



Einw. von Natriumnitrit auf 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid in konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Wasser, neben sehr wenig trans-Verbindung (HARRISON, WOOD, *Soc.* 1926, 1196, 1198). Weitere Bildungen s. im vorangehenden Artikel. — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). F: 205,5° (H., W., *Soc.* 1926, 580, 1198). Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Äthylacetat. — Gibt beim Erhitzen mit Piperidin auf 225° hochschmelzendes 3,4'-Dinitro-stilben.

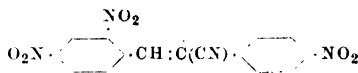
3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure-amid $C_{18}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Erwärmen von 4,3'-Dinitro- α -oxy- α -cyan-dibenzyl mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HARRISON, WOOD, *Soc.* 1926, 1197). — Prismen (aus Eisessig), Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 272,5—273,5°. In organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die cis-Form. — Gibt bei mehrtägigem Kochen mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure.

3 - Nitro - α - [4 - nitro - phenyl] - cis - zimtsäure - amid $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis(?) -zimtsäure-nitril mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HARRISON, WOOD, *Soc.* 1926, 1197). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedende Salzsäure nicht hydrolysiert. Liefert beim Erhitzen mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol auf 80° wenig [4-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-keton. Gibt bei mehrtägigem Kochen mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure und -trans-zimtsäure. Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in kalter konzentrierter Schwefelsäure 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure und sehr geringe Mengen der entsprechenden trans-Säure.

3 - Nitro - α - [4 - nitro - phenyl] - cis(?) - zimtsäure - nitril, 4,3' - Dinitro - α - cyan - stilben $C_{16}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ (H 698). *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-benzylcyanid bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol (HARRISON, WOOD, *Soc.* 1926, 1197). Aus 4,3'-Dinitro- α -oxy- α -cyan-dibenzyl beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder beim Auflösen in warmem Pyridin und mehrtägigem Aufbewahren (H., W.). — F: 199—200°. — Gibt beim Erwärmen mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid; beim Kochen mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser erhält man 3-Nitro- α -[4-nitro-phenyl]-cis- und -trans-zimtsäure.

2,4 - Dinitro - α - [4 - nitro - phenyl] - zimtsäure - nitril, 4,2',4' - Trinitro- α -cyan-stilben $C_{15}H_5O_6N_4$, s. nebenstehende

Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzylcyanid und 2,4-Dinitro-benzaldehyd in siedendem Acetanhydrid (BENNETT, PRATT, *Soc.* 1929, 1468). — Blaßbraune Tafeln (aus Butylalkohol). F: 149°.



2. Stilben - carbonsäure - (2), 2 - Styryl - benzoessäure $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 698). *B.* Aus Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 74—75° oder aus 3-Phenyl-3,4-dihydro-isocumarin (Lacton der α' -Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2), Syst. Nr. 2467) bei 5-stdg. Erhitzen mit Alkali auf 220—230° (ASAHINA, ASANO, *B.* 62, 177). — Wird bei weiterem Erhitzen mit Alkali auf 220—230° in Benzoessäure und o-Toluylsäure gespalten.

3. Stilben - carbonsäure - (4), 4 - Styryl - benzoessäure $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Höferschmelzende 2 - Nitro - stilben - carbonsäure - (4) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (H 699; E I 297). F: 233° (STOERMER, OEHLERT, *B.* 55, 1242). — Lagert sich bei 3-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Benzol in niedrigerschmelzende 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) um.

Niedrigerschmelzende 2 - Nitro - stilben - carbonsäure - (4) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (STOERMER, OEHLERT, *B.* 55, 1242). — Geht in Gegenwart von Jod in Benzol im Sonnenlicht wieder in die höferschmelzende Form über.

Höferschmelzender 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 297). F: 122° (STOERMER, OEHLERT, *B.* 55, 1242). — Geht bei mehrtägiger Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Benzol in die niedrigerschmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und wäßrig-alkoholischem Ammoniak höferschmelzenden 2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-methylester.

Niedrigerschmelzender 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (STOERMER, OEHLERT, *B.* 55, 1242). Bildet leicht Mischkrystalle mit der höferschmelzenden Form. — Geht in Gegenwart von Jod in Benzol im Sonnenlicht in die höferschmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und wäßrig-alkoholischem Ammoniak niedrigerschmelzenden 2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-methylester.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 297). Geht bei mehrtägiger Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Benzol in ein öliges Gemisch mit einer niedrigerschmelzenden Form(?) über, das beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge höferschmelzende und niedrigerschmelzende 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) liefert (STOERMER, OEHLERT, *B.* 55, 1242).

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-4-cyan-stilben $C_{15}H_9O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ (H 699; E I 297). Bei mehrtägiger Ultraviolett-Festrahlung der Lösung in Chloroform entstehen sehr geringe Mengen 2-Phenyl-6-cyan-isatogen(?) (STOERMER, OEHLERT, *B.* 55, 1241).

4. **β , β -Diphenyl-äthylen- α -carbonsäure, β , β -Diphenyl-acrylsäure, β -Phenyl-zimtsäure** $C_{15}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO_2H$ (H 699; E I 297). B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf β , β -Diphenyl-vinylmagnesiumbromid in Äther (LIPP, B. 56, 571). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von β -Oxy- β , β -diphenyl-propionsäure-äthylester mit 85%iger Ameisensäure auf 145—150° (RUPE, A. 395 [1913], 141; SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 237). — Kp_{17} : 207° (SCH., B.).

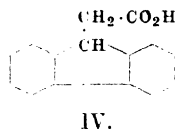
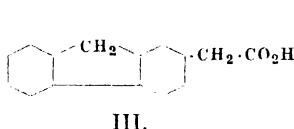
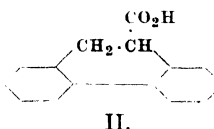
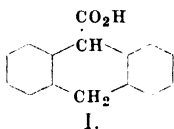
5. **β -p-Diphenyl-yl-acrylsäure, Diphenyl-[β -acrylsäure]-(4), 4-Phenyl-zimtsäure** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Das von KNOWLES (Am. Soc. 43, 896) erhaltene Präparat war nicht einheitlich (HEY, Soc. 1931, 2478; VORLÄNDER, B. 68 [1935], 453); 4-Phenyl-zimtsäure schmilzt bei 224° (korr.); die Schmelze ist bis 241° (korr.) kristallinisch-flüssig (V.; vgl. H.).

6. **9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9)** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel I (E I 298). B. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Isopropylalkohol (MEERWEIN, MIGGE, B. 62, 1047). — F: 207° (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 141, 144), 204—205° (M., M.). Leuchtet bei Kathodenstrahl-Erregung grünstichig gelb und zeigt bläuliches Nachleuchten (SCH., B.).

Die von SCHLENK, BERGMANN (A. 463, 146) als β -9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) beschriebene Verbindung ist als Additionsverbindung aus Anthracen-carbonsäure-(9) und 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(9) (S. 494) erkannt (BLUM-BERGMANN, A. 484 [1930], 30, 44; vgl. a. MEERWEIN, MIGGE, B. 62, 1048).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{15}H_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) und Diazomethan (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 147). Durch Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9)-methylester in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol (SCH., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (MEERWEIN, MIGGE, B. 62, 1047), 94—96° (SCH., B.).

7. **9.10-Dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9)** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel II. B. Neben anderen Verbindungen beim Diazotieren von 2-Amino-dibenzyl- α -carbonsäure oder von 2'-Amino-dibenzyl- α -carbonsäure in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Erwärmen mit Kupferpulver auf 50° (KIRCHNER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1921, 158, 159; C. 1923 I, 944). — Fast farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 127—130°. — Gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd unter vermindertem Druck Phenanthren.



8. **Fluoren-essigsäure-(2)** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel III. B. Durch Verseifen von 2-Cyanmethyl-fluoren (v. BRAUN, ENGEL, B. 57, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

Nitril, 2-Cyanmethyl-fluoren $C_{12}H_{11}N = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Durch Umsetzung von 2-Chlor-methyl-fluoren oder 2-Brommethyl-fluoren mit Kaliumcyanid (v. BRAUN, ENGEL, B. 57, 194). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124°.

9. **Fluoren-essigsäure-(9), Fluorenyl-(9)-essigsäure, β , β -Diphenylen-propionsäure** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IV (E I 298). F: 137° (SIEGLITZ, JASSOY, B. 54, 2135). Kp_{11} : 218—220° (v. BRAUN, ANTON, B. 62, 147). — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge Fluoren (v. B., A.).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{15}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 298). B. Durch Reduktion von Fluorenylidenessigsäure-methylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (SIEGLITZ, JASSOY, B. 54, 2135). — Nadeln. F: 62°.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_{15}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 298). B. Aus Fluorenylidenessigsäure-äthylester durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (SIEGLITZ, JASSOY, B. 54, 2136) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 230° (v. BRAUN, ANTON, B. 62, 147). — Kp_{16} : 207—209° (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 270); Kp_{12} : 193—194° (v. B., A.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol vorwiegend β -[Fluorenyl-(9)]-äthylalkohol neben Fluoren und anderen Produkten (v. B., A.).

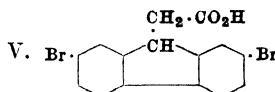
Chlorid $C_{15}H_{11}OCl = C_{15}H_9 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Durch Behandeln von Fluoren-essigsäure-(9) mit 4 Tln. Thionylchlorid bei 100° (v. BRAUN, ANTON, B. 62, 148). — Kp_{13} : 194—196°. — Läßt sich durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff nicht cyclisieren.

Hydrazid $C_{15}H_{14}ON_2 = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit Hydrazinhydrat und wenig absol. Alkohol (SIEGLITZ, JASOY, *B.* 54, 2136). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 188°.

Benzylidenhydrazid $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (SIEGLITZ, JASOY, *B.* 54, 2136). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 192°.

Azid $C_{15}H_{11}ON_3 = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus dem Hydrazid, Natriumnitrit und Essigsäure bei 20—50° (SIEGLITZ, JASOY, *B.* 54, 2136). — Hellgelb, körnig. Zersetzt sich bei 67—68°.

2.7-Dibrom-fluoren-essigsäure-(9) $C_{16}H_{10}O_2Br_2$, Formel V. *B.* Durch Reduktion von 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Siedetemperatur (SIEGLITZ, *B.* 53, 2245). Bei längerem Kochen von 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9)-äthylester mit Zink, Eisessig und konz. Salzsäure (S., JASOY, *B.* 55, 2035). In geringer Menge beim Kochen der Natriumverbindung des 2.7-Dibrom-fluoren-oxalylsäure-(9)-äthylesters mit Bromessigsäure-äthylester in Alkohol und folgenden Verseifen (S.). — Prismen (aus Benzol). *F*: 193—194° (S.).



Methylester $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure methylester mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther (SIEGLITZ, *B.* 53, 2246). — Nadeln (aus Methanol). *F*: 122—123°.

Äthylester $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (SIEGLITZ, *B.* 53, 2246). — Blättchen (aus Methanol). *F*: 94—95° (S.), 90° (S., JASOY, *B.* 55, 2036), 87—88° (KROLLFEIFFER, *A.* 430, 220). D_4^{20} : 1,5121; n_D^{20} : 1,6053; n_D^{30} : 1,6130; n_D^{40} : 1,6348; n_D^{50} : 1,6543 (K., *A.* 430, 222). Dichte und Brechungsindizes einer Lösung in Chinolin: *K*.

Hydrazid $C_{15}H_{11}ON_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit 90%igem Hydrazinhydrat (SIEGLITZ, JASOY, *B.* 55, 2036). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 247—248°.

Isopropylidenhydrazid $C_{18}H_{14}ON_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrazid und Aceton in siedendem absolutem Alkohol (SIEGLITZ, JASOY, *B.* 55, 2036). — Nadeln (aus Toluol). *F*: 234—235°.

Benzylidenhydrazid $C_{22}H_{16}ON_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SIEGLITZ, JASOY, *B.* 55, 2036). — Nadeln (aus Xylol). *F*: 256° bis 257°.

4. Carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$.

1. **1.3 - Diphenyl - propen - (1) - carbonsäure - (2), α - Benzyl - zimtsäure** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form (H 699; E I 298). *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Verbindungen beim Kochen von Polyporsäure (E II 8, 514) mit 10—15%iger Kalilauge (KÖGL, BECKER, *A.* 465, 237). In geringer Menge beim Erhitzen von Zimtsäure-äthylester mit Benzolsulfonsäure-benzylester auf 130° und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Natronlauge (FÖLDI, *B.* 61, 1615). α -Benzyl-zimtsäure war vielleicht auch die von RODIONOW, POSTOWSKAJA (*Am. Soc.* 51, 846) als β -Phenyl- β -benzyliden-propionsäure beschriebene Säure (S. 489). — *F*: 158° (K., B.), 157—158° (F.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Wasser (F.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle. *F*: 100,5° (KÖGL, BECKER, *A.* 465, 237). — Entfärbt Permanganat in Sodalösung. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge Dibenzyllessigsäure.

3-Nitro-1.3-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α -[α -Nitro-benzyl]-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrolyse des Amids (BETTI, VIANINO, *R. A. L.* [5] 32 I, 565). — Nadeln. *F*: 118°.

Amid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot NH_2) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Phenyl-4-benzyliden-isoxazol-5(1) (Syst. Nr. 4284) mit Wasserstoffperoxyd in alkoh. Ammoniak (BETTI, VIANINO, *R. A. L.* [5] 32 I, 564). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 232°. Schwer löslich in Essigester und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

2. **2.3 - Diphenyl - propen - (2) - carbonsäure - (1), β , γ - Diphenyl - vinyllessigsäure, β - Phenyl - β - benzyliden - propionsäure** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Höherschmelzende Form (H 700). *B.* Bei der Einw. von α -Phenyl-isopropyl-kalium auf α -Methyl-stilben und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 478, 27). — *F*: 168°.

Eine als β -Phenyl- β -benzyliden-propionsäure angesehene Säure (Nadeln aus Alkohol; F: 160—161°) erhielten RODIONOW, POSTOWSKAJA (*Am. Soc.* 51, 846) beim Erhitzen von Benzylmalonsäure mit Benzaldehyd + Ammoniak oder Hydrobenzamid in Alkohol auf 100—145° bzw. auf 100—125°. Diese Verbindung ist vielleicht höherschmelzende α -Benzyl-zimtsäure (S. 488) gewesen.

3. **1.1-Diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(3), γ,γ -Diphenyl-vinylessigsäure, β -Diphenylmethylen-propionsäure** $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von 1.1-Diphenyl-propen-(1) mit α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 24). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 112—113°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung γ,γ -Diphenyl-buttersäure. — $AgC_{16}H_{13}O_2$.

4. **1.1-Diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α -Methyl- β -phenyl-zimtsäure** $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 300). Umwandlung in 3-Oxo-2-methyl-1-phenyl-inden erfolgt auch bei 8-stdg. Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol (DE FAZI, G. 57, 548).

5. **β -Phenyl- β -o-tolyl-acrylsäure, β -o-Tolyl-zimtsäure** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von Phenyl-o-tolyl-keton mit Bromessigester in Gegenwart von Zink und Verseifen des entstandenen ungesättigten Esters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 289). — F: 114°. K_{P14} : 218—220°.

6. **β -Phenyl- β -m-tolyl-acrylsäure, β -m-Tolyl-zimtsäure** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 285). — Krystalle. F: 114°. K_{P17} : 229—232°.

7. **β -Phenyl- β -p-tolyl-acrylsäure, β -p-Tolyl-zimtsäure** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 291). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°.

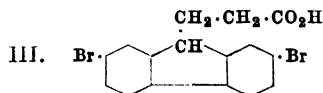
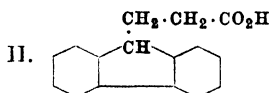
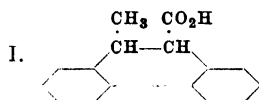
Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Umsetzung von Phenyl-p-tolyl-keton mit Bromessigester und Zink (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 291). — K_{P14} : 205—210°.

8. **10-Methyl-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9)** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel I. B. In geringer Menge durch Erhitzen von 3-[α -Phenäthyl]-oxindol (Syst. Nr. 3187) mit Barytwasser im Autoklaven auf 170—180°, Diazotieren der entstandenen Aminosäure und nachfolgendes Erwärmen mit Kupferpulver in verd. Schwefelsäure (WINDAUS, JENSEN, SCHRAMME, B. 57, 1876). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 190°.

Methylester $C_{17}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure und Diazomethan (WINDAUS, JENSEN, SCHRAMME, B. 57, 1877). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 64°. — Läßt sich durch Umsetzung mit Hydrazin und Abbau nach CURTIUS (über nicht isoliertes 10-Amino-9-methyl-dihydrophenanthren) in 9-Methyl-phenanthren (E II 5, 588) überführen.

9. **Fluoren-[β -propionsäure]-(9), β -[Fluorenyl]-(9)-propionsäure** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel II (E I 301). Wird nach den Angaben von MAYER (B. 46, 2587) nur in geringer Menge erhalten (v. BRAUN, ANTON, B. 62, 148).

Chlorid $C_{16}H_{13}OCl = C_{13}H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Bei mehrstündigem Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ANTON, B. 62, 149). — Krystalle. F: 58—59°. $K_{P0,8}$: 180—185°. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Petroläther 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-fluoranthren (E II 7, 451).



2.7-Dibrom-fluoren-[β -propionsäure]-(9) $C_{16}H_{12}O_2Br_2$, Formel III. B. In geringer Menge beim Kochen der Natriumverbindung des 2.7-Dibrom-fluoren-oxalylsäure-(9)-äthylesters mit β -Brom-propionsäure-äthylester in Alkohol und folgenden Verseifen (SIEGLITZ, B. 53, 2246). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 183—184°.

5. Carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_2$.

1. **1.4-Diphenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1)** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

3.4-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$. B. Beim Behandeln von 1.4-Diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) mit N_2O_4 in absol. Äther unter Kühlung, neben 3.4(?) -Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) (NEBER, PAESCHKE, B. 59, 2140, 2143). — Krystalle (aus Benzol). F: 126°. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser auf 40—45° 3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3), das auch bei sehr kurzem Erwärmen kleiner Mengen mit Alkohol erhalten werden kann. Verharzt bei längerem Erwärmen mit Alkohol.

3.4(?) - Dinitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) $C_{17}H_{13}O_4N_3Br = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_4Br) \cdot CN(?)$. B. Durch Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in absol. Äther unter starker Kühlung (NEBER, PAESCHKE, B. 59, 2149). — Geht beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erwärmen in 3(?) -Nitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) über.

3.4(?) - Dinitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) $C_{17}H_{13}O_4N_3Br = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_4Br) \cdot CN(?)$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (NEBER, PAESCHKE, B. 59, 2149). — Krystalle (aus kaltem Benzol + Ligroin). F: 128°. — Zersetzt sich rasch unter Bildung von 3(?) -Nitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3).

2. **1.4-Diphenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1). α -Phenyl- γ -benzyl-vinyllessigsäure** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 702). B. Bei der Einw. von α -Phenylisopropyl-kalium auf festes 1.4-Diphenyl-buten-(2) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 28). — $AgC_{17}H_{16}O_2$.

3. **1.4-Diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2), γ -Phenyl- α -benzyl-vinyllessigsäure, Benzyl-styryl-lessigsäure, α -Benzyl- β -benzyliden-propionsäure** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 703). F: 125—126° (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2586). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat 1.4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2).

1-Chlor-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2), α -[α -Chlor-benzyl]- β -benzyliden-propionsäure $C_{17}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CHCl \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln der 2'-Phenyl-3'-[α -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1') vom Schmelzpunkt 168° mit Chlorwasserstoff in Äther (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2322). — F: 155—156°. — Entfärbt Permanganat sofort, Brom erst nach längerer Zeit. Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Benzaldehyd, trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) und β -Benzyliden-propionsäure(?). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium α -Benzyl- β -benzyliden-propionsäure.

Methylester $C_{18}H_{17}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CHCl \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99° (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2322). — Entfärbt Permanganat und Bromlösung. Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Dibenzylidenpropionsäure.

1-Brom-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester (?) vom Schmelzpunkt 131° bis 132° $C_{18}H_{17}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CHBr \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3(?)$. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2'-Phenyl-3'-[α -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1')-methylester (F: 124—125°) mit Phosphorpentabromid in Äther (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2586). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131—132°. — Ist gegen Permanganat in Alkohol beständig. Entfärbt Brom in Chloroform allmählich. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und nachfolgenden Verseifung 1.4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2). Bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und nachfolgenden Verseifung entsteht α -Benzyl- β -benzyliden-propionsäure. Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Dibenzylidenpropionsäure.

4. **2-Methyl-1.1-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(3), β -Methyl- γ - γ -diphenyl-vinyllessigsäure, β -Diphenylmethylen-buttersäure** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Reaktionsprodukte, die aus α , α -Dimethyl- β - β -diphenyl-äthylen bei der Einw. von α -Phenylisopropyl-kalium in Äther (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 25) oder von Kalium-Natrium-Legierung in sehr viel Äther entstehen (Z., COLONIUS, SCHÄFER, A. 478, 53). — Nadeln (aus Benzin). F: 108° (Z., Mitarb.). — Liefert bei der katalytischen Hydrierung β -Methyl- γ , γ -diphenyl-buttersäure (Z., Mitarb.).

5. **1.1-Diphenyl-buten-(1)-carbonsäure-(3), α -Methyl- γ , γ -diphenyl-vinyllessigsäure, β -Diphenylmethylen-isobuttersäure** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von α -Phenylisopropyl-kalium auf 1.1-Diphenyl-buten-(1) in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 25). — Öl. — $AgC_{17}H_{16}O_2$.

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] beschreiben STOERMER, KELLER (B. 64, 2792) ein Stereoisomeres vom Schmelzpunkt 118—119°.

6. **1.1-Diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-diphenyl-essigsäure** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. B. Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, C. r. 178, 397). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

Benzylester $C_{24}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. B. Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Diphenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid und mit Allyljodid in Äther (RAMART, C. r. 178, 397). — Öl. K_{p10} : 240–242°.

Amid $C_{17}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 90–92° (RAMART, C. r. 178, 397).

7. **2.3-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)(?)**, Distyrinsäure $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH(C_6H_5) \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CO_2H(?)$. B. In geringer Menge neben wenig Distyransäure (s. u.)

und nicht näher beschriebenen ungesättigten Isomeren bei mehrstündigem Kochen von Zimtsäure mit 50%iger Schwefelsäure (STOERMER, BECKER, B. 56, 1443, 1445; vgl. a. FITTIG, ERDMANN, A. 216 [1883], 180). — Stäbchen (aus Alkohol, Chloroform oder Aceton). F: 147°. Löslich in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Benzil und geringe Mengen Benzoesäure. Gibt bei der Destillation mit Natronkalk unter 12 mm Druck festes und flüssiges 1.2-Diphenyl-buten-(1). — Die Salze sind (mit Ausnahme des hellgrünen Kupfersalzes) leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwerer in Alkohol, Äther und Petroläther und (mit Ausnahme des Kaliumsalzes) fast unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C_4H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 72° (STOERMER, BECKER, B. 56, 1446).

Chlorid $C_{17}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2C_4H_5 \cdot COCl$. Öl. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit (STOERMER, BECKER, B. 56, 1446).

Amid $C_{17}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C_4H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 205° (STOERMER, BECKER, B. 56, 1446).

8. **2.4-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)(?)**, Distyransäure $C_{17}H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH(C_6H_5) \\ \diagdown CH(C_6H_5) \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CO_2H(?)$. B. s. oben im Artikel Distyrinsäure. — Nadeln (aus Eisessig, Chloroform oder Alkohol). F: 176° (STOERMER, BECKER, B. 56, 1445). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoesäure und geringe Mengen einer bei 120° schmelzenden Substanz.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C_4H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 53° (STOERMER, BECKER, B. 56, 1446). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Chlorid $C_{17}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2C_4H_5 \cdot COCl$. Öl. Sehr leicht löslich in Benzol und Petroläther (STOERMER, BECKER, B. 56, 1445). Empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Amid $C_{17}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C_4H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (STOERMER, BECKER, B. 56, 1445). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther.

9. **2-Phenyl-3-benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$.

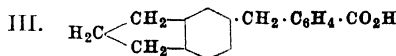
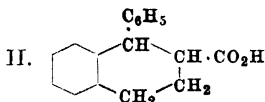
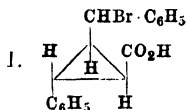
2'-Phenyl-3'-[α-brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1') $C_{17}H_{15}O_2Br$, Formel I auf S. 492. B. Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4'-Amino-2,3'-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1') mit Nitrosylbromid und 48%iger Bromwasserstoffsäure in Äther unterhalb –5° (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2588). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 167°. — Beständig gegen Permanganat in Aceton. Geht beim Behandeln mit Sodalösung in das bei 112° schmelzende Lacton der 2'-Phenyl-3'-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1') (F: 168°) über. Gibt bei der Hydrierung von Palladium-Bariumsulfat und bei der Einw. verschiedener Reduktionsmittel eine ungesättigte Verbindung $C_{17}H_{14}O_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{17}H_{14}O_2$. B. Aus 2'-Phenyl-3'-[α-brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1') (s. o.) bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat oder bei der Reduktion mit Zink und Eisessig, Jodwasserstoffsäure, Natriumamalgam oder amalgamiertem Aluminium (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2589). — Prismen (aus Alkohol). Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 125–126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. — Entfärbt Permanganat-Lösung sofort. Addiert 1 Mol Brom.

Methylester $C_{18}H_{17}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 2'-Phenyl-3'-[α-brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1') und methylalkoholischer Salzsäure (STOERMER, SCHENCK,

B. 60, 2589). Aus dem Methylester der 2'-Phenyl-3'-[α -oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1°) vom Schmelzpunkt 168° (Syst. Nr. 1090) bei vorsichtiger Behandlung mit Phosphorpentabromid (ST., SCH.). — Prismen. F: 112°. Beständig gegen kalte Sodalösung und gegen Ammoniak.

10. **1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Phenyl-tetralin-carbonsäure-(2), 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)** $C_{17}H_{16}O_2$, Formel II. B. Beim Erwärmen von höherschmelzender oder niedrigerschmelzender γ -Phenyl- α -[α -oxy-benzyl]-buttersäure (Syst. Nr. 1089) mit 75%iger Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, B. 61, 2321). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Äther + Petroläther). F: 150° bis 151°. Beständig gegen Permanganat.



11. **5-[2-Carboxy-benzyl]-hydrinden, 2-[Hydrindyl-(5)-methyl]-benzoesäure** $C_{17}H_{16}O_2$, Formel III. B. Neben überwiegenden Mengen 3-[Hydrindyl-(5)]-phthalid bei der Reduktion von 5-[2-Carboxy-benzoyl]-hydrinden (Syst. Nr. 1300) mit Zinkstaub und Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUEHMANN, B. 53, 1166). — Krystalle (aus wäbr. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 115°.

12. **Distyrensäure** $C_{17}H_{16}O_2$ (H 703). Ist ein Gemisch aus Distyrinsäure (S. 491), Distyran-säure (S. 491) und ungesättigten Säuren $C_{17}H_{16}O_2$ gewesen (STOERMER, BECKER, B. 56, 1440).

6. Carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. **1-Phenyl-1-p-tolyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-phenyl-p-tolyl-essigsäure** $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Durch Verseifung des Benzyl-esters mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, A. ch. [10] 8, 278). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Benzylester $C_{25}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Bei aufeinanderfolgender Behandlung von Phenyl-p-tolyl-essigsäure-benzylester mit Natriumamid und mit Allylbromid in Äther (RAMART, AMAGAT, A. ch. [10] 8, 278). — Fast farblose, sehr zähe Flüssigkeit. K_{P10} : 252°.

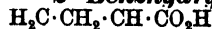
2. **2.5-Diphenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_{18}H_{18}O_2^*$ $H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbon-säure-(1) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HENZE, J. pr. [2] 119, 168). — Krystalle (aus Petroläther). F: 119—120°. — $Ba(C_{18}H_{17}O_2)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

3. **2-[2-Carboxy-benzyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-[2-Carboxy-benzyl]-tetralin, 2-[Tetralyl-(6)-methyl]-benzoesäure** $C_{18}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit amalgamiertem Zink und wäbrig-alkoholischer Salz-säure (SCHBOETER, B. 54, 2246; Tetralin-Ges., D.R.P. 346673; C. 1922 II, 1080; Frdl. 13, 387). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126°.

Methylester, 6-[2-Carbomethoxy-benzyl]-tetralin $C_{19}H_{20}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. K_{P15} : 234—235° (SCHROETER, B. 54, 2246). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 180—200° 2-[2-Carbomethoxy-benzyl]-dekalin (?) (S. 447).

7. Carbonsäuren $C_{19}H_{20}O_2$.

2-Benzhydryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{20}O_2 =$



B. Beim Kochen von 6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-heptanon-(7) (E II 7, 457) mit alkoh. Natron-lauge oder Kalilauge (STAUDINGER, RHEINER, Helv. 7, 16; SMITH, Mitarb., Am. Soc. 61, 9, 11). Bei der Hydrierung von 2-Benzhydryl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1) bei Gegenwart von Platin in Äther (ST., RH., Helv. 7, 16; SM., Mitarb., Am. Soc. 61, 11). — Krystalle (aus Petrol-äther). F: 85° (ST., RH.), 95—96° (SM., Mitarb.).

8. Carbonsäuren $C_{20}H_{22}O_2$.

1. **Cyclohexyl-diphenyl-essigsäure** $C_{20}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_{11}) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Cyclohexyl-diphenyl-methyl-kalium (Syst. Nr. 2357) (ZIEGLER, SCHNELL, A. 487, 251). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 202—203°. — $AgC_{20}H_{21}O_2$.

2. **2-Benzhydryl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Benzhydryl-hexahydrobenzoesäure** $C_{20}H_{22}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SMITH, Mitarb., *Am. Soc.* 61 [1939], 8; vgl. a. FARMER, FAROOQ, *Chem. and Ind.* 1937, 1079; *Soc.* 1938, 1928. — B. Beim Kochen von 7.7-Diphenyl-bicyclo-[0.2.4]-octanon-(8) (E II 7, 458) mit alkoholischer oder methylalkoholischer Alkalilauge (STAUDINGER, SUTER, B. 53, 1101; F., F., *Soc.* 1938, 1928; SM., Mitarb., *Am. Soc.* 61, 11). — Existiert in 2 wahrscheinlich stereoisomeren Formen; bei der hier aufgeführten Bildung erhielten STAUDINGER, SUTER die niedrigerschmelzende Form (Krystallpulver aus verd. Methanol; F: 122°), SMITH, Mitarb. die höherschmelzende Form (Krystalle aus verd. Essigsäure; F: 153—155°), FARMER, FAROOQ beide Formen (F: 123° und 151—152°) nebeneinander.

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$.**1. Carbonsäuren** $C_{15}H_{10}O_2$.

1. **p-Diphenyl-propiolsäure** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$. Das Präparat von KNOWLES (*Am. Soc.* 43, 896) ist nicht rein gewesen; p-Diphenyl-propiolsäure schmilzt bei 175° bis 176° (HEY, *Soc.* 1931, 2479).

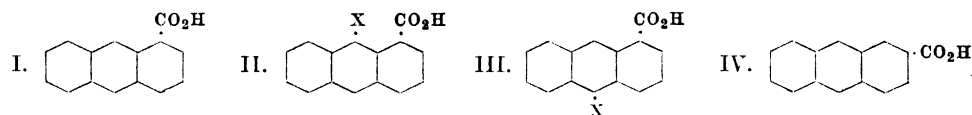
2. **Anthracen-carbonsäure-(1)** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel I (H 704; E I 303). Gibt mit Brom in Eisessig bei Gegenwart oder Abwesenheit von Natriumacetat 9(oder 10)-Brom-anthracen-carbonsäure-(1); in Pyridin-Lösung erhält man das entsprechende Pyridiniumbromid (BARNETT, COOK, GRAINGER, B. 57, 1779). Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Sodalösung oder Pyridin 9(oder 10)-Nitro-anthracen-carbonsäure-(1) (B., C., G.). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol oder Xylol entsteht je nach den Bedingungen das Anhydrid oder das Chlorid (SCHOLL, DONAT, B. 62, 1297, 1298). — Calciumsalz $Ca(C_{15}H_9O_2)_2$. Prismen (SCH., D., B. 62, 1297). Gibt bei der Destillation mit oder ohne Zusatz von Calciumacetat Anthracen.

Phenylester $C_{21}H_{14}O_2 = C_{14}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf eine Lösung von Anthracen-carbonsäure-(1) in Phenol unter Kühlung mit Kältemischung (BARNETT, COOK, GRAINGER, B. 57, 1779). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 207—209°.

Anhydrid $C_{30}H_{18}O_3 = (C_{14}H_9 \cdot CO)_2O$. B. Durch kurzes Kochen von 2 Tln. Anthracen-carbonsäure-(1) mit etwas mehr als 1 Tl. PCl_5 in m-Xylol (SCHOLL, DONAT, B. 62, 1298). — Gelbe Nadeln (aus m-Xylol). F: 206°. — Gibt bei längerem Kochen mit wäBr. Ammoniak Anthracen-carbonsäure-(1).

Chlorid $C_{15}H_9OCl = C_{14}H_9 \cdot COCl$ (H 705). B. Aus Anthracen-carbonsäure-(1) durch Erhitzen mit Thionylchlorid oder durch 3-stdg. Kochen mit 1,06 Tln. PCl_5 in Benzol (SCHOLL, DONAT, B. 62, 1297, 1298).

9(oder 10)-Brom-anthracen-carbonsäure-(1) $C_{15}H_9O_2Br$, Formel II oder III (X = Br). B. Durch Einw. von Brom auf Anthracen-carbonsäure-(1) in siedendem Eisessig mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (BARNETT, COOK, GRAINGER, B. 57, 1779). — Gelbe Nadeln (aus Methyläthylketon). F: 281—282° (Zers.).



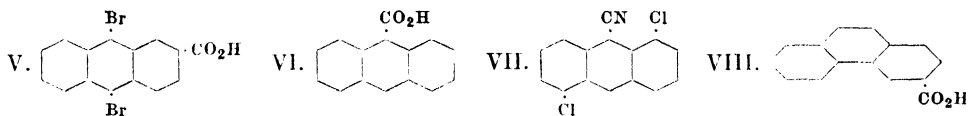
9(oder 10)-Nitro-anthracen-carbonsäure-(1) $C_{15}H_9O_4N$, Formel II oder III (X = NO_2). B. Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,50) auf Anthracen-carbonsäure-(1) in Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Sodalösung oder besser mit Pyridin (BARNETT, COOK, GRAINGER, B. 57, 1778). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). Zersetzt sich bei 249°.

3. **Anthracen-carbonsäure-(2)** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel IV auf S. 493 (H 705; E I 303). Liefert bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff oder siedendem Eisessig 9.10-Dibrom-anthracen-carbonsäure-(2) (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1780). Gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 60° eine Additionsverbindung, die beim Behandeln mit Pyridin in ein Gemisch von Nitroanthracen-carbonsäuren übergeht.

9.10-Dibrom-anthracen-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_2Br_2$, Formel V. *B.* Durch Einw. von Brom auf Anthracen-carbonsäure-(2) in Schwefelkohlenstoff oder besser in siedendem Eisessig (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1780). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: 335° (Zers.).

4. **Anthracen-carbonsäure-(9)**, Anthrooesäure $C_{15}H_{10}O_2$, Formel VI (H 705; E I 303). Tiefgelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 217° (Zers.) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 146). Zeigt bei Einw. von Kathodenstrahlen gelbgrüne Fluorescenz (MEERWEIN, MIGGE, *B.* 62, 1050). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Isopropylalkohol überwiegend 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(9), wenig 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) sowie 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen und 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen (M., M., *B.* 62, 1048; vgl. a. SCH., B., *A.* 463, 146; BLUM-BERGMANN, *A.* 484 [1930], 30, 44).

Verbindung mit 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_{10}O_2 + C_{15}H_{14}O_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 146; BLUM-BERGMANN, *A.* 484 [1930], 30, 44). Nadeln (aus Benzin + wenig Benzol oder aus 50%iger Essigsäure). *F.*: 190—192° (BL.-B.), 197° (SCH., B.). Gibt bei der Oxydation Anthrachinon und 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon (BL.-B., *A.* 484, 31).



Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 706). Gelbe Krystalle (aus Methanol). *F.*: 111° bis 112° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 146). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9)-methylester.

1.5-Dichlor-anthracen-carbonsäure-(9)-nitril, 1.5-Dichlor-9-cyan-anthracen $C_{15}H_7NCl_2$, Formel VII. *B.* Beim Erwärmen von 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit Kaliumcyanid und wäBr. Alkohol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* 44, 826). — Orangefarbene Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt bei 230—242°.

5. **Phenanthren-carbonsäure-(3)** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel VIII.

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phenanthren-carbonsäure-(3) (H 706) und Methyljodid (FIESER, *Am. Soc.* 51, 3106). — Tafeln. *F.*: 97°. — Liefert bei der Oxydation Phenanthrenchinon-carbonsäure-(3)-methylester.

Chlorid $C_{15}H_9OCl = C_{14}H_9 \cdot COCl$. Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 118° (FIESER, *Am. Soc.* 51, 3106). — Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol unter Kühlung und nachfolgenden Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 3-Benzoyl-phenanthrenchinon.

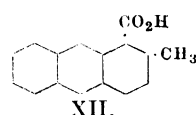
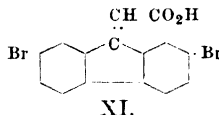
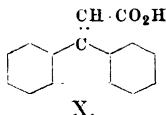
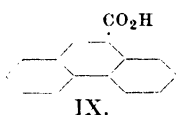
6. **Phenanthren-carbonsäure-(9)** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel IX (H 707; E I 304). Das durch Erhitzen mit PCl_5 auf 130° erhältliche Chlorid gibt mit 2-Methyl-naphthalin und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan bei 100° 9-[2-Methyl-naphthoyl-(1)]-phenanthren (FIESER, DIETZ, *B.* 62, 1830).

7. **Fluorenylidenessigsäure**, β,β -Diphenylen-acrylsäure, **Dibenzofulven-carbonsäure** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel X. *B.* Aus Fluorenyl-(9)-glykolsäure-äthylester durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, WEITEMEYER, *B.* 54, 979) oder mit Natriumäthylatlösung (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 54, 2135). Durch Verseifung von Fluorenylidenessigsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (S., J., *B.* 54, 2136). — Gelbe Nadeln (aus Benzol, Äther oder Toluol). *F.*: 227—228° (Zers.) (S., J.), 222—223° (W., W.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in warmem Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig (W., W.). Löst sich in Sodälösung mit hellgelber Farbe (W., W.).

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{15}H_9 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Fluorenylidenessigsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 54, 2135). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 112—113°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther Fluoren-essigsäure-(9)-methylester.

Äthylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{13}H_8:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 54, 2135). Entsteht ferner beim Erhitzen von Fluorenon mit Bromessigester und Zink in trockenem Benzol (S., J.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 77°; *K*_{P13}: 248° (S., J.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (S., J.) oder bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 230° (v. BRAUN, ANTON, *B.* 62, 147) Fluoren-essigsäure-(9)-äthylester.

2.7 - Dibrom - fluorenylidenessigsäure, Dibrom - dibenzofulvencarbonsäure $C_{15}H_8O_2Br_2$, Formel XI. *B.* Beim Behandeln von 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9) mit konz. Schwefelsäure (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2036). Beim Kochen von 2.7-Dibrom-fluorenyl-(9)-glykolsäure-methylester oder -äthylester mit alkoholischer oder konzentrierter wäßriger Kalilauge (S., *B.* 53, 2245). — Dunkelorangefarbene Nadeln (aus Toluol). *F.*: 263° (Zers.) (S.).



Methylester $C_{16}H_{10}O_2Br_2 = C_{13}H_6Br_2:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (SIEGLITZ, *B.* 53, 2245). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 152—153°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther 2.7-Dibrom-fluoren-essigsäure-(9)-methylester.

Äthylester $C_{17}H_{12}O_2Br_2 = C_{13}H_6Br_2:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (SIEGLITZ, *B.* 53, 2245). Entsteht ferner beim Erhitzen von 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9)-äthylester auf 100° unter 18 mm Druck (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2036). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 172—173°.

2. Carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_2$.

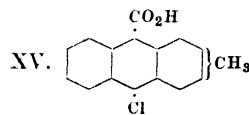
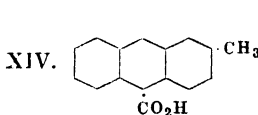
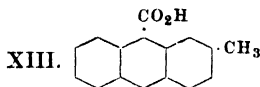
1. 2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(1) $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XII. *B.* Man kocht 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Zinkstaub und konz. Ammoniak, bis eine Probe mit $Na_2S_2O_4$ keine Farbvertiefung mehr zeigt (SCHOLL, DONAT, *B.* 62, 1299). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 212.5°. Löst sich in organischen Lösungsmitteln ohne Fluoreszenz, in Natronlauge mit hellgelber Farbe.

Äthylester $C_{18}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und siedendem absolutem Alkohol (SCHOLL, DONAT, *B.* 62, 1300). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 87—90°. — Liefert bei der Einw. von Chromtrioxyd bei Gegenwart von Kaliumacetat in siedendem Eisessig 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-äthylester in mäßiger Ausbeute.

Phenylester $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Phenol in siedendem Benzol (SCHOLL, DONAT, *B.* 62, 1300). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 137—140°.

Chlorid $C_{16}H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_{14}H_8 \cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(1) mit Thionylchlorid (SCHOLL, DONAT, *B.* 62, 1299). — Reagiert mit Benzol und Aluminiumchlorid unter Bildung brauner, amorpher Produkte.

2. 2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(9 oder 10) $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XIII oder XIV (E I 305). Zur Bildung aus 2-Methyl-anthracen, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid vgl. a. BUTESCU, *Bl.* [4] 48, 1271.



10 (oder 9)-Chlor-2-methyl-anthracen-carbonsäure-(9 oder 10) $C_{16}H_{11}O_2Cl$, Formel XV. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2-Methyl-anthracen mit nicht isoliertem, aus wasserfreier Oxalsäure und Phosphorpentachlorid erhaltenem Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 0° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (BUTESCU, *Bl.* [4] 48, 1270). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 158°. Ziemlich schwer löslich in Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2-Methyl-anthrachinon.

3. Carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_2$.

1. 1.4 - Diphenyl-butadien - (1.3) - carbonsäure - (1), α - Phenyl - β - styryl-acrylsäure, α - Phenyl-cinnamylidenessigsäure $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 708; E I 306). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz, auch bei

Anwendung von 2 Atomen Wasserstoff, α,δ -Diphenyl-n-valeriansäure (VAVON, JAKŠ, *C. r.* 188, 301; *Bl.* [4] 41, 89). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* 1928, 345. Die bei der Einw. von nitrosen Gasen auf α -Phenyl-cinnamylidenessigsäure in Äther (vgl. H 708) entstehende Verbindung ist 1.4-Dinitro-1.4-diphenyl-butadien-(1.3) (E II 5, 590), das auch durch Einw. von N_2O_4 in Äther + Ligroin erhalten wird (NEBER, FÖHR, BAUER, *A.* 478 [1930], 201, 213).

Methylester $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 708; E I 306). Liefert bei der Einw. von N_2O_4 in Äther unter starker Kühlung 3(?) Nitro-1.4-diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2148).

Chlorid $C_{17}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Durch längeres Erhitzen von α -Phenyl-cinnamylidenessigsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 710). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). *F.*: 87—89°.

Nitril, 1.4-Diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3), Cinnamyliden-benzylcyanid $C_{17}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH : CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ (H 708; E I 306). Liefert beim Behandeln mit N_2O_4 in absol. Äther unter Kühlung 3.4-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) und 3.4(?) Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2143).

4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{13}NBr = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Brom-benzylcyanid und Zimtaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2149). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 124°. — Liefert bei der Einw. von N_2O_4 in absol. Äther unter starker Kühlung 3.4(?) Dinitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1); bei Ausföhrung der Reaktion in Chloroform und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol erhält man 3(?) Nitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3).

4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{13}NBr = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2148). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 151°. — Reagiert mit N_2O_4 analog der vorangehenden Verbindung.

4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-nitril, 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(C_6H_4NO_2) \cdot CN$ (H 709; E I 307). Liefert bei der Einw. von N_2O_4 in Chloroform unter starker Kühlung 3-Nitro-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 152°, die beim Erhitzen in 3-Nitro-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) übergeht (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2148).

3(?) Nitro-1.4-diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester $C_{18}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3(?)$. *B.* Durch Einw. von N_2O_4 auf 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester in Äther unter starker Kühlung (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2148). — Gelbe Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). *F.*: 154°.

3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von 3.4-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) mit Wasser auf 40° bis 50° und folgendes Behandeln mit Alkohol (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2144). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 85°. — Liefert beim Behandeln mit N_2O_4 in Chloroform 3.4(?) Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) und andere Produkte. Gibt mit Kaliummethylat in Methanol eine Lösung des Salzes $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C(NO \cdot OK) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$, das beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung in 3-Brom-3-nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) übergeht und durch kalte verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Zimthydroxamsäure- β -carbonsäureamid, 3.6-Dioxo-5-phenyl-dihydro-1.2-oxazin (Syst. Nr. 4298), Benzaldehyd und anderen Produkten zersetzt wird.

3(?) Nitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_4Br) \cdot CN(?)$. *B.* Durch Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in absol. Chloroform unter starker Kühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2150). Aus 3.4(?) Dinitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) beim Aufbewahren an der Luft und beim Erwärmen (N., P.). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 108°.

3(?) Nitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_4Br) \cdot CN(?)$. *B.* Durch spontane Zersetzung von 3.4(?) Dinitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2149). Bei der Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in Chloroform unter starker Kühlung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (N., P.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 150°.

3-Nitro-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) : CH : C(C_6H_5 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in Chloroform unter starker Kühlung (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2148; N., FÖHR, BAUER, *A.* 478, 203). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). *F.*: 200° (N., P.).

3,4(?)-Dinitro-1,4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : C(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN(?)$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-1,4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) mit N_2O_4 in Chloroform (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2144). Neben 3,4-Dinitro-1,4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) beim Behandeln von 1,4-Diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) mit N_2O_4 in absol. Äther unter Kühlung (N., P.). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). *F.*: 198°.

2. 1,4-Diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(2), Dibenzylidenpropionsäure $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : C : (CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 709; E I 307). *F.*: 169—170° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2586).

Amid $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH : C : (CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylidenpropionsäure mit Thionylchlorid und folgenden Behandeln mit Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 187). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Toluol, unlöslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Nitril, 1,4-Diphenyl-2-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH : CH : C : (CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylidenpropionsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 188). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 115—116°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Bleibt bei der Einw. von Chlorwasserstoff in siedendem Alkohol unverändert.

3. 2,4-Diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), β -Phenyl-cinnamyliden-essigsäure $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH : C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β -Oxy- β -phenyl- γ -benzyliden-buttersäure-methylester mit Methanol und konz. Salzsäure (KÖHLER, BUTLER, *Am. Soc.* 48, 1047). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 49°. — Gibt mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther 1.1.3.5-Tetraphenyl-pentadien-(2.4)-ol-(1) (E II 6, 735) und andere Produkte.

4. 3 (oder 1)-Benzyl-inden-carbonsäure-(1 oder 3) $C_{17}H_{14}O_2 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot C_6H_5) \\ \text{C}(\text{CO}_2H) \end{array} > CH \text{ oder } C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot C_6H_5) \\ \text{CH}(\text{CO}_2H) \end{array} > CH$.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester mit Benzylhalogenid in Kaliumäthylat-Lösung in der Kälte (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* 486, 34). — Gelbliches, zähes Öl. Kp_{20} : 240°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Benzyl-inden.

4. Carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_2$.

α -Dihydro-[2-(α -naphthylmethyl)-benzoesäure] $C_{18}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von 2-[α -Naphthylmethyl]-benzoesäure bei Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platin in Eisessig bis zur Aufnahme von ca. $1\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* 54, 1424). — Tafeln (aus Alkohol). Triklin pedial (STEINMETZ, *B.* 54, 1428). *F.*: 163°. Löst sich bei 20° in 36 Tln. Eisessig; in der Kälte leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Petroläther. Leicht löslich in warmer Sodalösung. — Entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff augenblicklich, Permanganat in Sodalösung langsam. Liefert bei der weiteren Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platin in Eisessig ein Gemisch von stereoisomeren 2-[α -Dekalyl-methyl]-hexahydrobenzoesäuren (S. 70). — Kupfersalz. Nadeln. Löslich in Äther und Benzol. — Silbersalz. Unlöslich in Äther und Benzol. — Calciumsalz. Unlöslich in Äther und Benzol. — Bleisalz. Nadeln. Löslich in Äther und Benzol.

5. Carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_2$.

2-Benzhydryl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{18}O_2 =$
 $HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$

$HC \begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH} \end{array} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. FARMER, FAROOQ, *Soc.* 1938, 1927; SMITH, Mitarb., *Am. Soc.* 61 [1939], 9. — *B.* Beim Kochen von 6,6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(3)-on-(7) (E II 7, 464) mit alkoh. Alkalilauge (STAUDINGER, SUTER, *B.* 53, 1102; F., F., *Soc.* 1938, 1930; SM., Mitarb., *Am. Soc.* 61, 9, 10). — Existiert in einer höherschmelzenden Form

(Nadeln aus Petroläther; F: 148—149°; schwer löslich in Petroläther) und einer niedriger-schmelzenden Form (Krystalle aus Petroläther; F: 121—122°; sehr leicht löslich in Petroläther) (F., F.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Äther unter Druck 2-Benzhydryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Str., S.; Sm., Mitarb.). [BEGGER]

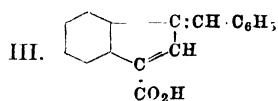
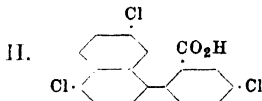
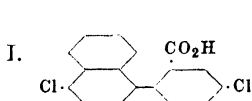
II. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_2$.

1. 2- α -Naphthyl-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$.

5-Chlor-2-[4-chlor-naphthyl-(1)]-benzoesäure $C_{17}H_{10}O_2Cl_2$, Formel I. B. Aus 5-Amino-2-[4-amino-naphthyl-(1)]-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kupfer(I)-chlorid in Salzsäure (D: 1,17) (CASSELLA & Co., D.R.P. 483902; C. 1930 I, 3241; *Frdl.* 16, 1443). — Gelbe Nadeln (aus konz. Ameisensäure). F: 177—178°. Löst sich in Alkalilauge mit braungelber, in Schwefelsäure in der Kälte mit blaugrüner, in der Wärme mit braunroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure 2.7-Dichlor-3.4-benzo-fluoren (?). (E II 7, 476).

5-Chlor-2-[4.7-dichlor-naphthyl-(1)]-benzoesäure $C_{17}H_8O_2Cl_3$, Formel II. B. Aus 5-Amino-2-[7-chlor-4-amino-naphthyl-(1)]-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kupfer(I)-chlorid in Salzsäure (D: 1,17) (CASSELLA & Co., D.R.P. 483902; C. 1930 I, 3241; *Frdl.* 16, 1443). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 246—248°. — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat unterhalb 30° 2.7.4'-Trichlor-[benzo-1'.2':3.4-fluoren] (?).



2. 3-Benzyliden-inden-carbonsäure-(1) $C_{17}H_{12}O_2$, Formel III. B. Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3) und Benzaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (WISLITENUS, HENTRICH, A. 436, 28). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 222°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Leicht löslich in Alkalien. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

2. Carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_2$.

1. Phenyl- α -naphthyl-essigsäure $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 712 als Phenyl-[α - oder β -naphthyl]-essigsäure bezeichnet). B. Bei der Reduktion von Phenyl- α -naphthyl-glykolsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig auf dem Wasserbad (McKENZIE, TATTERSALL, Soc. 127, 2527). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung.

Chlorid $C_{18}H_{13}OCl = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COCl$. B. Aus Phenyl- α -naphthyl-essigsäure und Thionylchlorid (McKENZIE, TATTERSALL, Soc. 127, 2527). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 74,5—75,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid eine Verbindung $C_{18}H_{12}O$ (s. u.), eine bei 240—241° schmelzende Verbindung (Prismen aus wäßr. Alkohol) und andere Produkte.

Verbindung $C_{18}H_{12}O$. B. s. o. — Tafeln (aus Methanol). F: 115,5—116,5° (McKENZIE, TATTERSALL, Soc. 127, 2528). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in siedendem Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, mit heißer verdünnter Natronlauge eine fuchsinrote Färbung.

Phenyl- α -naphthyl-chloracetylchlorid $C_{18}H_{12}OCl_2 = C_{10}H_7 \cdot CCl(C_6H_5) \cdot COCl$. B. Aus Phenyl- α -naphthyl-glykolsäure bei 3-stdg. Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (McKENZIE, TATTERSALL, Soc. 127, 2526). — Tafeln (aus Benzol und Petroläther). F: 155° bis 156°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Liefert mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Äther α -Phenyl- α -[α -naphthyl]-acetone; reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Bildung von inakt. ms- α -Naphthyl-desoxybenzoin.

2. 2-[α -Naphthylmethyl]-benzoesäure, 1-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalin, α -Naphthylmethan-o-benzoesäure, 1-Naphthylphenylmethan-2-carbonsäure $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Durch Reduktion von 2- α -Naphthoyl-benzoesäure mit Zinkstaub und siedender 2n-Natronlauge (SCHOLL, SEEB, ZINKE, M. 41, 601) oder mit verkupfertem Zinkstaub und Ammoniak (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, B. 54, 1424). — Blättchen (aus Benzol). Triklin pedial (STEINMETZ, B. 54, 1424). F: 146° (Wl., Wa.-L.), 145—146° (Sch.,

S., Z.). Leicht löslich in Äther, Essigester und Chloroform, schwerer in Alkohol, Benzol und Eisessig (bei 20° in 18 Tln.), sehr schwer in Petroläther (Wl., W.A.-L.); in der Wärme sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Ligroin (SCH., S., Z.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen erst braun, dann grün (SCH., S., Z.). — Geht beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° in 3.4-Benzo-anthron-(9) über (Cook, Soc. 1930, 1089, 1093). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff aktiviertem Platin in Eisessig je nach den Bedingungen α -Dihydro-[2-(α -naphthylmethyl)-benzoesäure] (S. 497) oder ein Gemisch von stereoisomeren 2-[α -Dekalyl-methyl]-hexahydrobenzoesäuren (S. 70) (Wl., W.A.-L.). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid entsteht ein nicht näher beschriebenes Mononitroderivat (SCH., S., Z.). — Das Kupfersalz und das Bleisalz sind leicht löslich in Äther und Benzol, das Silbersalz und das Calciumsalz sind unlöslich in Äther und Benzol (Wl., W.A.-L.).

3. 2-[β -Naphthylmethyl]-benzoesäure, 2-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalin $C_{19}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus Phthalid und Naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (KING, Am. Soc. 49, 563). Durch Reduktion von 2- β -Naphthoyl-benzoesäure mit verkupferten Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung (K.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 136—137°.

3. Carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_2$.

β -Phenyl- β -[naphthyl-(2)]-propionsäure, β -[Naphthyl-(2)]-hydrozimtsäure $C_{19}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Hydrierung von β -[Naphthyl-(2)]-zimtsäure (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 297). — F: 132°. Löslich in Methanol. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad 3-Phenyl-6.7-benzo-hydrindon-(1).

4. Carbonsäuren $C_{20}H_{18}O_2$.

1. β -Phenyl- β' -[naphthyl-(1)]-isobuttersäure, Benzyl-[α -naphthylmethyl]-essigsäure $C_{20}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung von Benzyl-[α -naphthylmethyl]-malonester und nachfolgendes Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 300). — F: 101—103°. $Kp_{0,8}$: 245—250°. — Das beim Behandeln mit Thionylchlorid entstehende Chlorid gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2-Benzyl-perinaphthindanon-(1) und andere Produkte.

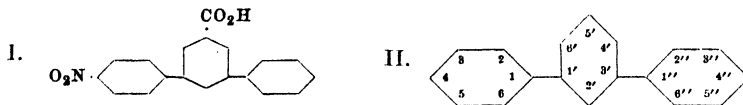
2. β -Phenyl- β' -[naphthyl-(2)]-isobuttersäure, Benzyl-[β -naphthylmethyl]-essigsäure $C_{20}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von Benzyl-[β -naphthylmethyl]-malonsäure über den Schmelzpunkt (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 299). — Krystalle. F: 103—104°. — Das beim Behandeln mit Thionylchlorid entstehende Chlorid gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2-Benzyl-6.7-benzo-hydrindon-(1).

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{19}H_{14}O_2$.

1. 3.5-Diphenyl-benzoesäure $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot C_6H_5$.

3-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzoesäure, 4-Nitro-m-terphenyl-carbonsäure-(5')¹⁾ $C_{19}H_{13}O_4N$, Formel I. B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.3-Diphenyl-5-[4-nitrophenyl]-benzol mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 80—90° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, B. 62, 2839). — Nadeln (aus Toluol oder Xylol). F: 215,5° (korr.). Die unterkühlte Schmelze geht beim



Anwärmen in eine zweite, etwas höher schmelzende krystalline Phase über. Löslich in kaltem Aceton und in warmem Methanol, Alkohol, Äther, Toluol, Xylol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löst sich allmählich in konz. Schwefelsäure; die Lösung ist farblos. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 110—120° 4-Nitro-benzoesäure und 5-[4-Nitro-phenyl]-isophthalsäure. — $NaC_{19}H_{13}O_4N$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

¹⁾ Bezifferung der von m-Terphenyl abgeleiteten Namen s. in Formel II (vgl. FRANCE, HEILBRON, HEY, Soc. 1939, 1288 Anm.).

Methylester $C_{20}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Säure und Methanol in Gegenwart von sehr wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2839). — Krystalle (aus Methanol). F: 155—156° (korr.). Löslich in Chloroform, Benzol und Toluol.

Äthylester $C_{21}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Methylester (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2839). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (korr.). Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol und Toluol.

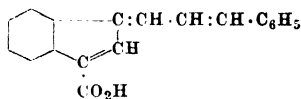
Propylester $C_{22}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Propylalkohol). F: 133—136° (korr.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2840). Löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Chlorid $C_{19}H_{12}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(COCl) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2840). — Nadeln. F: 90,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Amid $C_{19}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 30%igem Ammoniak auf das Chlorid in Äther (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2840). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach Übergang in eine zweite kristalline Phase bei 175—176° (korr.). Löslich in kaltem Chloroform und Alkohol, schwer löslich in kaltem Toluol.

2. **β -Phenyl- β -[naphthyl-(2)]-acrylsäure, β -[Naphthyl-(2)]-zimtsäure** $C_{19}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromessigester und Zink auf Phenyl- β -naphthyl-keion und Verseifung des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 296). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 217°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Methanol.

3. **3-Cinnamyliden-inden-carbonsäure-(1)** $C_{19}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3) und Zimtaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (WISLIZENUS, HENTRICH, *A.* 486, 28). — Orangefarbenes Pulver (aus Chloroform oder Benzol). F: 235°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.



2. Carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. **Triphenylmethan- α -carbonsäure, Triphenylelessigsäure** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2H$ (H 712; E I 309). Zur Darstellung durch Umsetzung von Triphenylmethylchlorid mit Magnesium und Kohlendioxyd nach SCHMIDLIN, HODGSON (*B.* 41, 441; H 712) vgl. MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 71, 695; LEWIS, NIERENSTEIN, RICH, *Am. Soc.* 47, 1731 Anm. 15. — F: 264° (unkorr.; Zers.) (DITTMAR, *J. phys. Chem.* 33, 534). Bei 25° lösen sich in 100 cm³ Wasser 0,0050 g, in 100 cm³ ca. 99%iger Essigsäure 0,6105 g; Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 25°: D., *J. phys. Chem.* 33, 551. 20 cm³ siedender flüssiger Chlorwasserstoff lösen ca. 0,4 g (D., *J. phys. Chem.* 33, 550). Zeigt in siedendem Äthylbromid keine Assoziation (HANTZSCH, *B.* 58, 685).

Die Alkalisalze liefern in verdünnter wäßrig-alkoholischer Lösung im ultravioletten Licht Triphenylmethan; in konzentrierter Lösung entsteht hauptsächlich Triphenylcarbinol (JÄGER, *Soc.* 119, 2074; J., BERGER, *R.* 41, 79). Geschwindigkeit der Zersetzung durch Schwefelsäure bei 12° und 22° und Einfluß von Wasser, Phosphorsäure, Na_2SO_4 , K_2SO_4 und verschiedenen organischen Substanzen auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion: DITTMAR, *J. phys. Chem.* 33, 536—546. Beim Erhitzen des Quecksilbersalzes mit Pyridin unter Luftzutritt bildet sich Bis-triphenylmethyl-peroxyd (E II 6, 693) (KHARASCH, *Am. Soc.* 43, 2239). Beim Umsetzen des Silbersalzes mit 1 Atom Jod in Benzol und Zersetzen des Zwischenprodukts durch Erwärmen auf 80° entstehen Triphenylelessigsäure, Triphenylelessigsäure-triphenylmethylester und Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 65). — Triphenylelessigsäure wird nach Verfütterung an Kaninchen und Hunde zum Teil unverändert im Harn ausgeschieden; im Kaninchenorganismus bildet sich etwas Triphenylmethan, das in den Faeces ausgeschieden wird (MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 71, 696). — $NaC_{20}H_{15}O_2 + H_2O$. Nadeln (DITTMAR, *J. phys. Chem.* 33, 534).

Triphenylelessigsäure-äthylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 713). *B.* Aus Triphenylmethyl-natrium und Chlorameisensäureäthylester in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 464, 17). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Triphenylmethan- α -azo-ameisensäure-äthylester (Syst. Nr. 2103) mit Petroläther (Kp: 80—100°) in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* 446, 44).

Triphenylessigsäure-triphenylmethylester $C_{30}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5)_3$ (H 713). *B.* Beim Umsetzen von Silber-triphenylacetat mit 1 Atom Jod in Benzol und Erwärmen auf 80° (WIELAND, FISCHER, A. 446, 66).

Triphenylacetylchlorid $C_{26}H_{15}OCl = (C_6H_5)_3C \cdot COCl$ (H 713; E I 309). *B.* Beim Kochen von Triphenylessigsäure mit Thionylchlorid (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2438; vgl. MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 71, 695). — Liefert mit Triphenylmethyl-natrium in Äther neben Triphenylmethyl und etwas Kohlenoxyd eine Natriumverbindung, die bei der Zersetzung mit Eiswasser an der Luft 4-Triphenylacetyl-triphenylmethan (E II 7, 524) gibt (WIELAND, KLOSS, A. 470, 220; vgl. SCHLENK, BERGMANN, A. 464, 12).

Triphenylacetamid $C_{26}H_{17}ON = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH_2$ (H 713). *B.* Aus Triphenylmethan- α -azo-formamid (Syst. Nr. 2103) beim Erhitzen in Xylol auf $50-60^\circ$ (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, A. 452, 26). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (HANTZSCH, B. 64 [1931], 677).

N-Triphenylacetyl-glycin $C_{25}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von Triphenylacetylchlorid und verd. Natronlauge zu einer siedenden wäßrigen Lösung von Glykokoll (MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 71, 696). — Krystalle (aus Wasser). F: $202-204^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Methanol, Äther und Chloroform.

Triphenylacetonitril, Triphenylmethylcyanid, Tritylcyanid $C_{26}H_{15}N = (C_6H_5)_3C \cdot CN$ (H 714; E I 309). Zur Bildung aus Triphenylchlormethan und Quecksilbercyanid (E. FISCHER, O. FISCHER, A. 194, 260; H 712) vgl. RUPE, GISIGER, *Helv.* 8, 343. — Zeigt bei der Ebullioskopie in absol. Alkohol und in Chloroform normales Mol.-Gew. (LIFSCHITZ, GIRBES, B. 61, 1469). Die Lösung in Schwefelsäure färbt sich auch im Dunkeln bei Zimmertemperatur langsam, bei 70° sofort gelb; bei längerem Stehen tritt Sulfurierung ein (HANTZSCH, B. 64 [1931], 676; vgl. L., B. 58, 2438; L., G., B. 61, 1468). Untersuchungen an auf konz. Calciumchlorid-Lösung ausgebreiteten dünnen Schichten: HARKINS, MORGAN, *C.* 1926 I, 1950; H., *C.* 1928 II, 229. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol β,β,β -Triphenyl-äthylamin (RUPE, GISIGER). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1.51) unter Kühlung mit Wasser Tris-[4-nitro-phenyl]-acetonitril (VORLÄNDER, B. 58, 1901). Bei der Umsetzung mit Benzylmagnesiumbromid in Toluol und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit verd. Salzsäure entsteht Triphenylmethan (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] 43, 329).

Tetrakis-triphenylmethyl-eisen(II)-cyanid, „Triphenylmethylferrocyanid“ $4(C_6H_5)_3C \cdot CN + Fe(CN)_2 = [(C_6H_5)_3C]_4[Fe(CN)_6]$. *B.* Beim Eintragen von fein gepulvertem Kaliumferrocyanid in eine Lösung von Triphenylmethylperchlorat (E II 6, 693) in Chloroform (LIFSCHITZ, GIRBES, B. 61, 1490). Farblos. Enthält 2 Mol Chloroform. Färbt sich bei 270° dunkel, schmilzt bei 280° . Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Tetralin, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Triphenylacethydroxamsäure $C_{20}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Triphenylacetylchlorid und Hydroxylamin in Benzol (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2439). — Krystalle (aus Äther). F: $175-176^\circ$. Löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löst sich in warmer Natronlauge. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Kupfersalz. Hellgrün.

Triphenylacethydroxamsäure-acetat $C_{22}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von Triphenylacethydroxamsäure in warmem Acetanhydrid (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2440). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: $133,5-134^\circ$. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Kaliumsalz $KC_{22}H_{18}O_3N$. Gelatinöser Niederschlag. Zersetzt sich bei 112° . Liefert beim Kochen mit Wasser Triphenylmethyl-isocyanat. — Silber-salz. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Spatel.

Triphenylacethydroxamsäure-benzoat $C_{27}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Triphenylacethydroxamsäure durch Auflösen in verd. Natronlauge und Versetzen mit Benzoylchlorid unter Kühlung oder besser durch Verschmelzen mit überschüssigem Benzoesäure-anhydrid (JONES, HURD, *Am. Soc.* 43, 2439, 2440). — Nicht rein erhalten. Schmilzt nach wiederholtem Auflösen in kalter, sehr verdünnter Natronlauge und Ansäuern bei $44-47^\circ$ (Zers.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Alkalien Triphenylmethylisocyanat und geringe Mengen Triphenylacethydroxamsäure. — $AgC_{27}H_{20}O_3N$. Niederschlag. Färbt sich nach kurzer Zeit kanariengelb; wird bei 120° grau, bei 160° schwarz und zersetzt sich bei 195° .

Triphenylessigsäure-hydrazid $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen N,N'-Bis-triphenylacetyl-hydrazin beim Eintragen von Triphenylacetylchlorid in 1 Tl. Hydrazinhydrat unter Kühlung mit Kältegemisch (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, A. 452, 23). — Nadeln (aus Benzol). F: 196° (Zers.). Löslich in verd. Salzsäure. — Hydrochlorid. Nadeln.

N.N'-Bis-triphenylacetyl-hydrazin $C_{40}H_{32}O_2N_2 = [(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH-]_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Zersetzt sich (nach Umlösen aus Benzol + Äther) bei 253° (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, A. 452, 23). Unlöslich in heißer Salzsäure.

Tris-[4-nitro-phenyl]-acetonitril, 4,4',4''-Trinitro-triphenylacetonitril $C_{20}H_{12}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot CN$. Das Mol.-Gew. wurde in Benzol ebullioskopisch bestimmt. — B. Aus Triphenylacetonitril und rauchender Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung mit Wasser (VORLÄNDER, B. 58, 1901). — Fast farblose, amorphe Flocken (aus Aceton). Erweicht beim Erhitzen allmählich und schmilzt bei $210-220^\circ$; die Schmelze erstarrt beim Abkühlen glasig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther und anderen Lösungsmitteln.

Triphenylthioessigsäure-äthylamid $C_{22}H_{21}NS = (C_6H_5)_3C \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Aus Triphenylmethyl-natrium und Äthylsenföl in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 464, 15). — Blättchen (aus Propylalkohol). F: 143° . Schwer löslich in Äther.

Triphenylthioessigsäure-allylamid $C_{23}H_{21}NS = (C_6H_5)_3C \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Aus Triphenylmethyl-natrium und Allylsenföl in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 464, 16). — Tafeln (aus Benzin). F: $131-132^\circ$.

2. **Triphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzhydryl-benzoesäure** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 714). Zur Bildung aus 3-Phenyl-phthalid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (GRESLY, A. 234, 242) vgl. KING, *Am. Soc.* 49, 563. — Die Angaben von BAEYER (A. 202, 54) über Bildung von 10-Phenyl-anthron-(9) (= *ms*-Phenyl-anthranol) beim Auflösen in konz. Schwefelsäure konnten nicht bestätigt werden (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 161). Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Thionylchlorid in Chloroform + Schwefelkohlenstoff 2-Benzhydryl-benzoylchlorid; beim Erwärmen mit Thionylchlorid ohne Lösungsmittel entsteht 10-Chlor-10-phenyl-anthron-(9) (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 190, 191). Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in Äther oder Benzol geringe Mengen 2-Benzhydryl-benzoylchlorid und 10-Phenyl-anthron-(9) sowie eine Verbindung vom Schmelzpunkt 276° (Nadeln aus Toluol) (J., R.). — Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_{20}H_{16}O_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: $146-148^\circ$ (Zers.) (J., R., *Am. Soc.* 48, 189). — Natriumsalz $NaC_{20}H_{15}O_2$. Nadeln (J., R., *Am. Soc.* 48, 190).

Methylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 714). B. Beim Kochen von 2-Benzhydryl-benzoesäure mit methylalkoholischer Salzsäure (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 190). — Krystalle (aus Essigester). F: 98° (J., R.). — Die bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid entstehende Verbindung ist 2-Benzhydryl-triphenylcarbinol (= α -Oxy-2-benzhydryl-triphenylmethan) und nicht der entsprechende Methyläther (vgl. H 714) (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* 1927, 504; WITTRIG, LEO, B. 64 [1931], 2397 Anm. 9).

Äthylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* 1927, 507). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 69° .

2-Benzhydryl-benzoylchlorid $C_{20}H_{16}OCl = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. B. Beim Kochen von 2-Benzhydryl-benzoesäure mit Thionylchlorid in Chloroform + Schwefelkohlenstoff (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 191). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 85° . Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelbraune Färbung, die beim Aufbewahren oder Erwärmen über Grün in Violett übergeht.

2-Benzhydryl-benzamid $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 2-Benzhydryl-benzoylchlorid und Ammoniak in Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 192). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: $129-130^\circ$. — Liefert beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig 3,3-Diphenyl-phthalid.

2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. B. Durch Umsetzung von 2-Benzhydryl-benzoylchlorid mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in wasserhaltigem Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 191). — Nadeln (aus Isoamylacetat + Ligroin). F: $177-178^\circ$ (Zers.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin und Wasser. Schwer löslich in verd. Alkalien. — Liefert beim Erhitzen auf 180° N.N'-Bis-[2-benzhydryl-phenyl]-harnstoff (Syst. Nr. 1738).

2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-benzoat $C_{27}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 192). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° bis 120° . Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und in kalten verdünnten Alkalien. — Liefert beim Kochen mit 1 n-Kalilauge N.N'-Bis-[2-benzhydryl-phenyl]-harnstoff. — Kaliumsalz. Verfärbt sich etwas bei ca. 200° . — $AgC_{27}H_{20}O_3N$. Voluminöser Niederschlag. Färbt sich bei 210° dunkel.

3. **Triphenylmethan-carbonsäure-(3), 3-Benzhydryl-benzoesäure** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus 3-Amino-triphenylmethan durch Diazotieren mit Stickoxyden

in Alkohol + konz. Salzsäure, Umsetzung mit Natriumkupfer(I)-cyanid in mit Benzol über-schichteter Lösung und Verseifung des erhaltenen Nitrils durch Erhitzen mit Kalilauge (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 194). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179°. — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. **Triphenylmethan-carbonsäure-(4), 4-Benzhydryl-benzoesäure** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 714; E I 309). B. Beim Kochen von 4-Triphenylacetyl-triphenyl-methan mit alkoh. Kalilauge (WIELAND, KLOSS, A. 470, 222). — F: 164°.

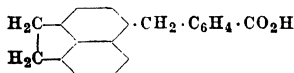
4-Benzhydryl-benzamid $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 4-Benzhydryl-benzoylchlorid (E I 309) und Ammoniak in Benzol oder Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 188). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 149°.

4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. des-motrope Form. B. Aus 4-Benzhydryl-benzoylchlorid (E I 309) und Hydroxylamin in Benzol (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 185). — Blättchen (aus Essigester + Ligroin). F: 156—157°. Unlös-lich in Wasser und Ligroin, mäßig löslich in Äther, Benzol und Alkohol, sehr leicht in Essigester und Aceton. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Kupfersalz. Hellgrün.

4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-acetat $C_{22}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure mit Acetanhydrid (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 187). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 157—158°. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff (Syst. Nr. 1738). — Natriumsalz $NaC_{22}H_{18}O_3N$. Zersetzt sich bei 140°. — Kaliumsalz $KC_{22}H_{18}O_3N$. Pulver. Zersetzt sich bei 130°. — Silbersalz $AgC_{22}H_{18}O_3N$. Pulver. Färbt sich bei 150° dunkel und zersetzt sich bei 200°.

4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-benzoat $C_{27}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — B. Aus 4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure durch Erhitzen mit Benzoessäure-anhydrid oder durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 186). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Unlöslich in warmen Alkalilauge. — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff, beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 100° [4-Benzhydryl-phenyl]-carbamidsäureäthylester und geringe Mengen N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff. — Natriumsalz. Pulver. Zersetzt sich bei 109°. Die wäßr. Lösung trübt sich beim Kochen. — Kaliumsalz $KC_{27}H_{20}O_3N$. Pulver. Verpufft im Röhrchen bei 91°. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Silbersalz $AgC_{27}H_{20}O_3N$. Färbt sich am Licht dunkel. Zersetzt sich bei ca. 190° unter Schwarzfärbung.

5. **5-[2-Carboxy-benzyl]-acenaphthen, [2-Carb-oxyl-phenyl]-acenaphthenyl-(5)-methan** $C_{20}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-[Acenaph-thoyl-(5)]-benzoessäure mit verkupferten Zinkstaub und Natron-lauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 215). — F: 215—216°. Löslich in Chloroform und in heißem Benzol und Eisessig. — Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd unter 40—50 mm Druck 5-Benzyl-acenaphthen.



3. Carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_2$.

1. α,α,β -Triphenyl-propionsäure, Diphenyl-benzyl-essigsäure $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 715). B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf $[\alpha,\alpha,\beta$ -Tri-phenyl-äthyl]-kalium (ZIEGLER, SCHNELL, A. 437, 249). Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, C. r. 178, 95; Bl. [4] 85, 199). — Krystalle (aus Benzin, Alkohol oder Äther). F: 132° (R.), 131—133° (Z., SCH.). Unter vermindertem Druck fast unzersetzt destillierbar (R.). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Ligroin; leicht löslich in Alkalien (R.). — $AgC_{21}H_{17}O_2$. Pulver. Schwer löslich in Wasser (Z., SCH.).

Benzylester $C_{28}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Umsetzung von Diphenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid und mit Benzylchlorid in Äther (RAMART, C. r. 178, 95; Bl. [4] 85, 198). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. Kp_2 : 270—275°. Löslich in Äther und warmem Alkohol. Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol + Toluol β,β,γ -Tri-phenyl-propylalkohol und 1.1.2-Triphenyl-äthan (R., AMAGAT, C. r. 179, 901; 182, 1343; A. ch. [10] 8, 294).

α,α,β -Triphenyl-propionylchlorid, Diphenyl-benzyl-acetylchlorid $C_{21}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 259). — Säulen (aus Ligroin). F: 90—91°. — Liefert bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid in

Schwefelkohlenstoff und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 1-Oxy-1.2.2-triphenyl-hydrinden (E II 6, 731).

α, α, β -Triphenyl-propionamid, Diphenyl-benzyl-acetamid $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (RAMART, C. r. 178, 95; Bl. [4] 85, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Ligroin. — Geht bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol, in das Nitril (s. u.) über (R., LACLOÏRE, ANAGNOSTOPOULOS, C. r. 185, 283).

α, α, β -Triphenyl-propionitril, Diphenyl-benzyl-acetonitril $C_{21}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$ (H 715). B. Beim Kochen von α, α, β -Triphenyl-propionamid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (RAMART, C. r. 178, 94; Bl. [4] 85, 199). Eine weitere Bildung aus dem Amid s. im vorangehenden Artikel. Durch Umsetzung von Diphenylacetonitril mit Natriumamid und mit Benzylchlorid in Äther (R., C. r. 178, 94; Bl. [4] 85, 200). — Nadeln (aus Äther). F: 126° (R.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (R.). — Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Xylol geringe Mengen einer Verbindung $C_{17}H_{15}O$ (F: 153—154°); mit Benzylmagnesiumchlorid in Toluol oder Xylol erhält man 1.1.2-Triphenyl-äthan, Dibenzyl und andere Produkte (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, Bl. [4] 48, 328).

2. α, β, β -Triphenyl-propionsäure, Phenyl-benzhydryl-essigsäure $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α, β, β -Triphenyl-propionamid, Phenyl-benzhydryl-acetamid $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 715). Blättchen (aus Xylol). F: 217° (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 57).

α, β, β -Triphenyl-propionitril, Phenyl-benzhydryl-acetonitril $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 715). B. Aus Triphenylacrylsäure-nitril beim Behandeln mit Natrium in Äther und Zersetzen des Reaktionsgemisches durch Alkohol (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 57). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 102—103°.

3. β, β, β -Triphenyl-propionsäure, Tritylessigsäure $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 716). B. und Darst. Durch Einw. von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigester in Äther + Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Dampfbad (BLICKE, Am. Soc. 48, 739). Darstellung aus Triphenylcarbinol und Malonsäure (vgl. H 716) durch Erhitzen ohne Zusatz auf 165—170°: HELLERMAN, Am. Soc. 49, 1737; FOSSE, Bl. [4] 49, 168; durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf 170—180°: MOUREU, DUFRAISSE, DEAN, Bl. [4] 48, 1369; GAGNON, A. ch. [10] 12, 300. Wird nach den Angaben von HENDERSON (Soc. 51, 226; H 716) nur in geringer Menge erhalten (HELL.). — F: 179—180° (M., DU., DE.), 178—179° (G.), 177—178° (F.; BL.). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3.3-Diphenyl-hydrindon-(1) (M., DU., DE.; G.). — Wird von Kaninchen nach Verführung oder subcutaner Injektion unverändert ausgeschieden (DAKIN, J. biol. Chem. 67, 342). — Silbersalz $AgC_{21}H_{17}O_4$. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,00037, in Alkohol: 0,000117 Mol/l (LARSSON, Svensk kem. Tidskr. 39, 122; C. 1927 II, 1231; Chem. Abstr. 22 [1928], 1886). — Phenylhydrazinsalz. F: 147—148° (DA.).

β, β, β -Triphenyl-propionylchlorid $C_{21}H_{17}OCl = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Beim Kochen von β, β, β -Triphenyl-propionsäure mit überschüssigem Thionylchlorid (HELLERMAN, Am. Soc. 49, 1738; MOUREU, DUFRAISSE, BAYLOCQ, Bl. [4] 48, 1380). — Krystalle. F: 132° (H.), 120° (Maquennescher Block) (M., D., B.). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 50° 3.3-Diphenyl-hydrindon-(1) (M., D., B.).

β, β, β -Triphenyl-propionamid $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei kurzem Kochen von β, β, β -Triphenyl-propionylchlorid mit konz. Ammoniak (HELLERMAN, Am. Soc. 49, 1738). — Tafeln oder Würfel (aus Alkohol). F: 192° (korr.). Löslich in Benzol, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln.

N,N-Dichlor- β, β, β -triphenyl-propionamid $C_{21}H_{17}ONCl_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NCl_2$. B. Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung und Chlorwasser auf β, β, β -Triphenyl-propionamid in Alkohol bei 5° (HELLERMAN, Am. Soc. 49, 1738). — F: 116°. — Zersetzt sich bei der Krystallisation aus Chloroform und Ligroin. Gibt beim Erhitzen Chlor ab und geht in ein glasartiges Produkt über. Oxydiert Alkohol zu Acetaldehyd.

N-Brom- β, β, β -triphenyl-propionamid $C_{21}H_{18}ONBr = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHBr$. B. Bei der Einw. von überschüssigem Kaliumhypobromit und von Bromwasser auf β, β, β -Triphenyl-propionamid in Alkohol bei 0° (HELLERMAN, Am. Soc. 49, 1739). — Nicht rein erhalten. Weißes Pulver. — Reagiert leicht mit Jodwasserstoffsäure und anderen Reduktionsmitteln. Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure β, β, β -Triphenyl-äthylamin.

β, β, β -Triphenyl-propionitril $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 716). β, β, β -Triphenyl-propionitril A (H 716) ist als wahres β, β, β -Triphenyl-propionitril anzusehen; β, β, β -Triphenyl-propionitril B (H 716) ist als Acetyl-triphenylmethylamin $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst.

Nr. 1738) erkannt worden (BERGMANN, WOLFF, *B.* **63** [1930], 1179; FOSSE, *Bl.* [4] **49** [1931], 166, 171). — *B.* Aus Triphenylcarbinol und Cyanessigsäure bei 1-stdg. Erhitzen auf 110—115° (F., *Bl.* [4] **49**, 166; vgl. B., W.). Aus Triphenylmethyl-cyanessigsäure beim Erhitzen auf 160—170° oder beim Erwärmen des Natriumsalzes auf dem Wasserbad (F., *Bl.* [4] **49**, 166). Aus β,β,β -Triphenyl-propionamid beim Kochen mit Phosphortrichlorid in Benzol (F., *Bl.* [4] **49**, 169) oder beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (B., W.). — Prismen (aus Alkohol). F: 140° (B., W.; F.).

β,β,β -Triphenyl-propionhydroxamsäure $C_{21}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von β,β,β -Triphenyl-propionylchlorid in Äther mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in wenig Wasser (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1740). — Krystalle (aus Essigester). F: 182,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton und in heißem Essigester und Benzol, unlöslich in Ligroin.

β,β,β -Triphenyl-propionhydroxamsäure-benzoat $C_{28}H_{23}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β,β,β -Triphenyl-propionhydroxamsäure und Benzoylchlorid in 5%iger Kalilauge (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1740). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171,5°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge *N,N'*-Bis- $[\beta,\beta,\beta$ -triphenyl-äthyl]-harnstoff und wenig β,β,β -Triphenyl-äthylamin.

4. *2-Methyl-triphenylmethan- α -carbonsäure, 2-Methyl-triphenylessigsäure, Diphenyl-o-tolyl-essigsäure* $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Diphenyl-o-tolyl-chlormethan mit Natriumamalgam in Äther und nachfolgendes Einleiten von Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 264). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228°; zersetzt sich bei 240°.

Äthylester $C_{23}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Diphenyl-o-tolyl-chlormethan mit Natriumamalgam in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Chlorameisensäureäthylester (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 265). — Würfel und Prismen (aus Alkohol). F: 100—101°.

Anhydrid $C_{42}H_{34}O_3 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Kochen des Chlorids mit Pyridin (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 266). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Benzin). F: 197°.

Chlorid $C_{21}H_{17}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 in siedendem Acetylchlorid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 265). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 86,5° bis 87°. — Geht beim Kochen mit Pyridin in das Anhydrid über.

5. *4-Methyl-triphenylessigsäure, Diphenyl-p-tolyl-essigsäure* $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$.

4-Methyl-triphenylacetylchlorid, Diphenyl-p-tolyl-acetylchlorid $C_{21}H_{17}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COCl$ (H 716). *B.* Bei gelindem Erwärmen von Diphenyl-p-tolyl-essigsäure (H 716) mit Thionylchlorid (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* **47**, 176). — F: 89—90°.

4-Methyl-triphenylacethydroxamsäure, Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure $C_{21}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-p-tolyl acetylchlorid mit Hydroxylamin in Petroläther (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* **47**, 176). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 146,5°. Löslich in Äther, Essigester, Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

4-Methyl-triphenylacethydroxamsäure-acetat, Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure-acetat $C_{23}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure mit Acetanhydrid (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* **47**, 176). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 135°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Ligroin und Wasser. — Liefert mit alkoh. Kalilauge bzw. Natrium-äthylat-Lösung das Kaliumsalz bzw. Natriumsalz des Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure-acetats, [4-Methyl-triphenylmethyl]-carbamidsäure-äthylester und 4-Methyl-triphenylmethyl-isocyanat.

6. *2'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)* $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Phenyl-3-o-tolyl-phthalid mit Natriumamalgam in Alkohol (WEISS, REICHEL, *M.* **53/54**, 192). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Eisessig). F: 197°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2,2'). — Natriumsalz. Blättchen.

Methylester $C_{22}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (WEISS, REICHEL, *M.* **53/54**, 192). — Prismen (aus Methanol). F: 94°.

4. Carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_2$.

1. **1.1.3-Triphenyl-propan-carbonsäure-(1), α,α,γ -Triphenyl-buttersäure** $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Behandlung von 1-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propan mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 27). Durch Einw. von Natriumbenzyl auf α,α -Diphenyl-äthylen in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (Z., D.R.P. 487727; C. 1930 I, 2006; Frdl. 16, 69). — Krystalle (aus Benzin). F: 181°.

2. **1.3.3-Triphenyl-propan-carbonsäure-(1), α,γ,γ -Triphenyl-buttersäure** $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch katalytische Hydrierung von α,γ,γ -Triphenyl-vinylessigsäure (S. 507) (ZIEGLER, Mitarb., A. 478, 27). — F: 111—112°.

3. **1.2.3-Triphenyl-propan-carbonsäure-(2), α,β,β' -Triphenyl-isobuttersäure** $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf α,β,β' -Triphenyl-isopropyl-kalium in Äther (ZIEGLER, SCHNELL, A. 487, 253). — Krystalle (aus Benzin + Benzol oder aus verd. Alkohol). F: 125—126°. — $AgC_{22}H_{18}O_2$.

4. **1.1.2-Triphenyl-propan-carbonsäure-(3), β,γ,γ -Triphenyl-buttersäure** $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, BLUM-BERGMANN, Soc. 1938, 727. — B. Aus 1.1.2-Triphenyl-cyclobutanon-(4) (E II 7, 499) beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge (STAUDINGER, SUTER, B. 53, 1097) und beim Behandeln mit Natrium und Alkohol (St., RHEINER, Helv. 7, 12). — Pulver (aus Ligroin). F: 178—179° (St., S.). Löslich in Aceton, Benzol, Alkohol und Äther (St., S.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 260° in Styrol und Diphenylessigsäure (St., S.). — Silbersalz. Leicht löslich in Alkohol (St., S.).

Methylester $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (STAUDINGER, SUTER, B. 53, 1098). — Krystalle (aus Methanol). F: 125° bis 126°. Fast unzerstört destillierbar.

γ,γ -Diphenyl- β -[4-chlor-phenyl]-buttersäure $C_{22}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, BLUM-BERGMANN, Soc. 1938, 727. — B. Beim Kochen von 1.1-Diphenyl-2-[4-chlor-phenyl]-cyclobutanon-(4) mit alkoh. Natronlauge (STAUDINGER, SUTER, B. 53, 1099). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 178—179° (St., S.).

5. **α,β -Diphenyl- α -p-tolyl-propionsäure. Phenyl-p-tolyl-benzyl-essigsäure** $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung des Benzylesters mit 15%iger alkoholischer Kalilauge bei 100° (RAMART, AMAGAT, C. r. 179, 900; A. ch. [10] 8, 280). — Krystalle (aus Äther). F: 145—146°.

Benzylester $C_{26}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Phenyl-p-tolyl-essigsäure-benzylester durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und mit Benzylchlorid (RAMART, AMAGAT, C. r. 179, 900; A. ch. [10] 8, 279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°. Kp_5 : 255° (R., A., A. ch. [10] 8, 279). Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β,γ -Diphenyl- β -p-tolyl-propylalkohol (E II 6, 701) im Gemisch mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff (R., A., A. ch. [10] 8, 298, 325).

6. **2',2''-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)** $C_{22}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — B. Bei der Reduktion von 3.3-Di-o-tolyl-phthalid (Syst. Nr. 2471) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (WEISS, KORCZYŃ, M. 45, 211). — Krystalle (aus Eisessig). F: 241,5—243°. — Kupfersalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

5. Carbonsäuren $C_{23}H_{22}O_2$.

1.1-Diphenyl-2-p-tolyl-propan-carbonsäure-(3), γ,γ -Diphenyl- β -p-tolyl-buttersäure $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, BLUM-BERGMANN, Soc. 1938, 727. — B. Beim Kochen von 1.1-Diphenyl-2-p-tolyl-cyclobutanon-(4) (E II 7, 500) mit alkoh. Natronlauge (STAUDINGER, SUTER, B. 53, 1098). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 207° (St., S.).

6. Carbonsäuren $C_{24}H_{24}O_2$.

1. **3-Methyl-1.1.3-triphenyl-butan-carbonsäure-(1), γ -Methyl- α,α,γ -triphenyl-n-valeriansäure** $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von α,α -Diphenyl-äthylen auf α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, BÄHR, B. 61, 260). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Methanol). F: 154—156°. — $AgC_{24}H_{20}O_2$.

2. **3-Methyl-1.2.3-triphenyl-butan-carbonsäure-(1)**, γ -Methyl- α,β,γ -triphenyl-*n*-valeriansäure $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Kaliumverbindung des 2-Methyl-2.3.4-triphenyl-butans (Syst. Nr. 2357); Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig (ZIEGLER, BÄHR, *B.* 61, 260; *Z.*, D.R.P. 487727; *C.* 1980 I, 2006; *Frdl.* 16, 69). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 245—246° (*Z.*, *B.*). In Eisessig schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form. — $AgC_{24}H_{23}O_2$.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 215—216° (ZIEGLER, BÄHR, *B.* 61, 260). — $AgC_{24}H_{23}O_2$.

3. **2'.4'.2''.4''-Tetramethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**, *m*-Xylol-phthalin $C_{24}H_{24}O_2 = [^{2,4}(CH_3)_2C_6H_3]_2CH \cdot C_6H_4(CO_2H)^2$. *B.* Bei der Reduktion von 3.3-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2471) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 310). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 234—240°.

4. **2'.5'.2''.5''-Tetramethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)**, *p*-Xylol-phthalin $C_{24}H_{24}O_2 = [^{2,5}(CH_3)_2C_6H_3]_2CH \cdot C_6H_4(CO_2H)^2$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 3.3-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2471) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 310). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 235—236°.

7. Carbonsäuren $C_{26}H_{28}O_2$.

1.4-Diphenyl-2-[α -phenyl-isopropyl]-butan-carbonsäure-(1), α,δ -Diphenyl- β -[α -phenyl-isopropyl]-*n*-valeriansäure, α,γ -Diphenyl- β -[β -phenyl-äthyl]-isocaprönsäure $C_{26}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 1.4-Diphenyl-buten-(1) mit α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 12, 28). — Krystalle. — $AgC_{26}H_{27}O_2$.

13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_2$.

9-Phenyl-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{20}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (E I 311). *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf 9-Phenyl-fluoren-natrium (Syst. Nr. 2357) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 203). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). *F.*: 193° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes 9-Phenyl-fluoren.

2. Carbonsäuren $C_{21}H_{16}O_2$.

Triphenylacrylsäure-methylester $C_{22}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 719). Ließ sich mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther nicht in Reaktion bringen (K. H. MEYER, SCHUSTER, *B.* 55, 819).

Triphenylacrylsäure-nitril, **Triphenyl-cyan-äthylen** $C_{21}H_{15}N = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5) \cdot CN$ (H 719; E I 312). Zur Bildung aus Benzophenon und Natrium-benzylcyanid (BODROUX, *C. r.* 152, 1596; E I 312) vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 57. — *F.*: 165°. — Die äther. Lösung färbt sich beim Eintragen von Natrium erst blauviolett, dann braunschwarz und zuletzt blutrot; beim Zersetzen mit Alkohol erhält man α,β,β -Triphenyl-propionitril.

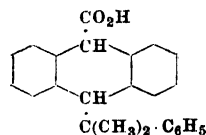
3. Carbonsäuren $C_{22}H_{18}O_2$.

1. **1.3.3-Triphenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1)**, α,γ,γ -Triphenyl-vinyl-essigsäure $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 1.1.3-Triphenyl-propen-(1) mit α -Phenyl isopropyl-kalium in Äther (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 26) oder von 3-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1) mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther (*Z.*, Mitarb.) und Einleiten von Kohlendioxyd in die Reaktionsgemische. — Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 166° bis 167°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung α,γ,γ -Triphenyl-buttersäure.

2. **β -Phenyl- β -[fluorenyl-(9)]-propionsäure**, **β -[Fluorenyl-(9)]-hydrozimtsäure** $C_{22}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von β -[Fluorenyl-(9)]-zimtsäure (S. 508) mit Natriumamalgam und Sodalösung (RUHEMANN, *B.* 53, 289). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 184—185°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

4. Carbonsäuren $C_{24}H_{22}O_2$.

10 - [α -Phenyl - isopropyl] - 9.10 - dihydro - anthracen-carbonsäure - (9) $C_{24}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Anthracen auf α -Phenyl-isopropyl-kalium in Benzol oder Äther einwirken und leitet Kohlendioxyd ein (ZIEGLER, BÄHR, *B.* 61, 261; Z., D.R.P. 487727; *C.* 1930 I, 2006; *Frdl.* 16, 69). — Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 206—207°. — $AgC_{24}H_{21}O_2$.

**5. Carbonsäuren** $C_{25}H_{24}O_2$.

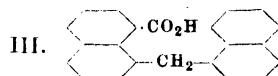
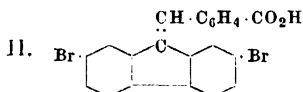
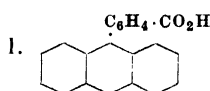
9 - [α,β -Dimethyl - β -phenyl - propyl] - fluoren - carbonsäure - (9) $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5 \\ \nwarrow \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von 9-Äthyliden-fluoren auf α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 478, 27). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 113°. — $AgC_{25}H_{23}O_2$.

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2$.**1. Carbonsäuren** $C_{21}H_{14}O_2$.

1. 9 - [2 - Carboxy - phenyl] - anthracen , 2 - [Anthranlyl - (9)] - benzoessäure $C_{21}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* Aus dem Lacton des 10-Oxy-10-[2-carboxy-phenyl]-anthrons-(9) (Syst. Nr. 2488) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad (Cook, *Soc.* 1928, 64). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 250—251°. — Die verd. Lösungen der schwerlöslichen Alkalisalze fluorescieren violett.

2. 9 - [2 - Carboxy - benzyliden] - fluoren $C_{21}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow C : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \nwarrow \end{matrix}$.

2.7 - Dibrom - 9 - [2 - carboxy - benzyliden] - fluoren $C_{21}H_{12}O_2Br_2$, Formel II. *B.* Durch Kondensation von 2.7-Dibrom-fluoren mit Phthalaldehydsäure in siedender Natriumäthylat-Lösung (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2039). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 224°.



Äthylester $C_{23}H_{16}O_2Br_2 = C_{13}H_6Br_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 55, 2039). — Gelbe Nadeln. *F.*: 140°.

2. Carbonsäuren $C_{22}H_{16}O_2$.

1. Di- α -naphthyllessigsäure $C_{22}H_{16}O_2 = (C_{10}H_7)_2CH \cdot CO_2H$.

Diäthylamid $C_{26}H_{25}ON = (C_{10}H_7)_2CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Di- α -naphthyl-glykolsäure-diäthylamid mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure (McKENZIE, DUFF, *B.* 60, 1338). — Tafeln (aus Alkohol + Chloroform). *F.*: 204—205°. Schwer löslich in Äther und Petroläther. Die Lösung in wenig konz. Schwefelsäure ist bläulichgrün und wird beim Erwärmen rein grün. — Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge nicht verseift.

2. 1.1' - Dinaphthylmethan-carbonsäure - (8), 8 - [α -Naphthylmethyl] - naphthoesäure - (1) $C_{22}H_{16}O_2$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von 3- α -Naphthyl-naphthalid (Syst. Nr. 2473) mit Natriumamalgam und wenig siedendem Alkohol (WEISS, FASTMANN, *M.* 47, 731). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 160—162°. Wird durch konz. Schwefelsäure rotbraun gefärbt.

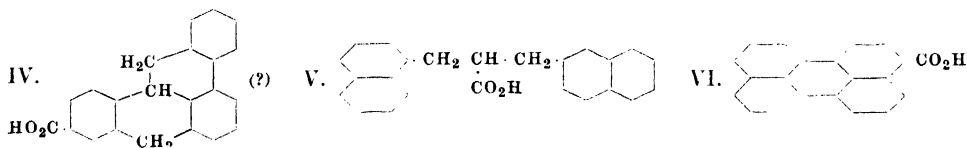
3. β - Phenyl - β - [fluorenyl - (9)] - acrylsäure , β - [Fluorenyl - (9)] - zimtsäure , β - Diphenylenmethyl - zimtsäure $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow CH \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H \\ \nwarrow \end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* 53, 288). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 219—220°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Sodalösung β - [Fluorenyl - (9)] - hydrozimtsäure (S. 507).

Äthylester $C_{24}H_{20}O_2 = C_{12}H_8 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters und Phenylpropionsäure-äthylester in Äther + wenig Alkohol in Wasserstoff-Atmosphäre (RUHEMANN, *B.* 53, 288). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 98—99°. Löslich in siedendem Alkohol.

4. **1.9(CH₃) - Benzylen - 9.10 - dihydro - anthracen - carbonsäure - (6) (?)** C₂₃H₁₆O₂, Formel IV. B. Bei mehrtägigem Erwärmen von 4.10(CO)-Benzoylen-anthron-(9)-carbonsäure-(7)(?) (Syst. Nr. 1328) mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad (SCHAAFSCHMIDT, MAYER-BUGSTRÖM, SEVON, B. 58, 160). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung das Ausgangsmaterial zurück.

3. Carbonsäuren C₂₄H₂₀O₂.

[α-Naphthylmethyl]-[β-naphthylmethyl]-essigsäure, β-[α-Naphthyl]-β'-[β-naphthyl]-isobuttersäure C₂₄H₂₀O₂, Formel V. B. Durch Erhitzen von [α-Naphthylmethyl]-[β-naphthylmethyl]-malonsäure im Hochvakuum (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 302). — Kp_{0.8}: 280—290°. — Das durch Einw. von Thionylchlorid erhältliche Chlorid gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol, zuletzt auf dem Wasserbad, 2-[α-Naphthylmethyl]-6.7-benzo-hydrindon-(1) (E II 7, 510) und andere Produkte.



15. Monocarbonsäuren C_nH_{2n-30}O₂.

1. Carbonsäuren C₂₁H₁₂O₂.

Perylen-carbonsäure-(3) C₂₁H₁₂O₂, Formel VI. B. Beim Erhitzen von Perylen-dicarbonsäure-(3.4)-imid (Syst. Nr. 3232) mit 50 Tln. 0,8%iger Kalilauge auf 260° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486491; *Frdl.* 16, 1396). Neben Perylen-dicarbonsäure-(3.9 oder 3.10) bei 40-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) mit 18 Tln. 12%iger Kalilauge auf 200—210° im Autoklaven (I. G. Farbenind.). — Orangebraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; die Lösungen fluoreszieren grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und fluoresziert rot. — Bildet schwer lösliche gelbe Alkalisalze, deren gelbe wäßrige Lösungen blaugrün fluoreszieren.

2. Carbonsäuren C₂₄H₁₈O₂.

1. **1-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalin, 2-[Phenyl-α-naphthyl-methyl]-benzoesäure, 2'-Phenyl-2'-β-naphthyl-o-toluylsäure** C₂₄H₁₈O₂ = C₁₀H₇·CH(C₆H₅)·C₆H₄·CO₂H. B. Bei der Reduktion von 3-Phenyl-3-α-naphthyl-phthalid mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MCMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2059). — F: 189°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Bariumhydroxyd unter vermindertem Druck auf 210° Diphenyl-α-naphthyl-methan. — AgC₂₄H₁₇O₂.

2. **2-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalin, 2-[Phenyl-β-naphthyl-methyl]-benzoesäure, 2'-Phenyl-2'-β-naphthyl-o-toluylsäure** C₂₄H₁₈O₂ = C₁₀H₇·CH(C₆H₅)·C₆H₄·CO₂H. B. Bei der Reduktion von 3-Phenyl-3-β-naphthyl-phthalid mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MCMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2060). Aus 3-Phenyl-phthalid und Naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KING, *Am. Soc.* 49, 563). — Krystalle (aus Eisessig) (K.); benzolhaltige Krystalle (aus Benzol), die lufttrocken bei 76—77°, nach dem Trocknen im Vakuum bei 150° schmelzen (McM.). Löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton (McM.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Bariumhydroxyd im Vakuum auf ca. 225° unter vermindertem Druck Diphenyl-β-naphthyl-methan (McM.). — AgC₂₄H₁₇O₂ (McM.).

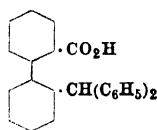
16. Monocarbonsäuren C_nH_{2n-32}O₂.

1. Carbonsäuren C₂₆H₂₀O₂.

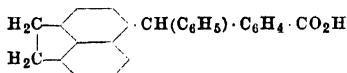
1. **2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2)** C₂₆H₂₀O₂, Formel VII auf S. 510 (H 721). B. Aus 2'-[α-Oxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1097) oder ihrem Lacton (Syst. Nr. 2473) bei 5-stdg. Erhitzen mit rotem Phosphor und Jod in wenig Wasser enthaltendem Eisessig, neben wenig 9.9-Diphenyl-fluoren-carbonsäure-(4) (SSERGEJEV, *Ж.* 61, 1434; *C.* 1930 II,

391). — Die durch Ansäuern der wäßr. Lösung eines Alkalisalzes erhaltene freie Säure krystallisiert aus Benzol + Aceton oder aus wäßr. Aceton in Tafeln mit $1H_2O$. Schmilzt bei $154-155^\circ$, erstarrt wieder und schmilzt erneut (ebenso wie auf anderem Wege erhaltene wasserfreie Krystalle) bei $179-180^\circ$. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 2'-[α -Oxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und nimmt beim Aufbewahren oder Erwärmen gelbe Farbe und rote Fluoreszenz an. — $KC_{26}H_{19}O_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

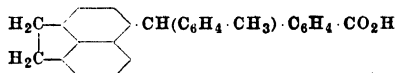
Methylester $C_{27}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Methanol auf dem Wasserbad (SSERGEJEW, *Ж.* 61, 1436, 1445; *C.* 1930 II, 391). — Tafeln oder Prismen (aus Aceton + Methanol). F: $115-116^\circ$. Leicht löslich in Aceton und Äther, schwer in Methanol und Alkohol. Gibt keine Färbung mit konz. Schwefelsäure.



VII.



VIII.



IX.

2. 5-[2-Carboxy-benzhydryl]-acenaphthen, Phenyl-[2-carboxy-phenyl]-acenaphthenyl-(5)]-methan $C_{26}H_{20}O_2$, Formel VIII. B. Bei der Reduktion von 3-Phenyl-3-[acenaphthenyl-(5)]-phthalid mit Zink in alkoh. Kalilauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 214). — F: 220° . Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Benzol. — Gibt bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd 5-Benzhydryl-acenaphthen.

Methylester $C_{27}H_{22}O_2 = C_{12}H_9 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: $135-136^\circ$ (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 214).

2. Carbonsäuren $C_{27}H_{22}O_2$.

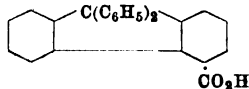
5-[4'-Methyl-2-carboxy-benzhydryl]-acenaphthen, [2-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-acenaphthenyl-(5)]-methan $C_{27}H_{22}O_2$, Formel IX. B. Bei der Reduktion von 3-p-Tolyl-3-[acenaphthenyl-(5)]-phthalid mit Zink in alkoh. Kalilauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 214). — Aus Alkohol. F: 210° . — Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd 5-[4-Methyl-benzhydryl]-acenaphthen.

Methylester $C_{28}H_{24}O_2 = C_{12}H_9 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 147° (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 214).

17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{26}H_{18}O_2$.

9.9-Diphenyl-fluoren-carbonsäure-(4) $C_{26}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2'-[α -Oxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1097) oder ihrem Lacton (Syst. Nr. 2473) bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig (SSERGEJEW, *Ж.* 61, 1436; *C.* 1930 II, 391) oder, neben überwiegenden Mengen 2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2), bei 5-stdg. Erhitzen mit rotem Phosphor und Jod in wenig Wasser enthaltendem Eisessig (Ss., *Ж.* 61, 1434; *C.* 1930 II, 391). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: $256-257^\circ$. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in der Wärme in Ammoniak und in verd. Natronlauge; die Lösungen trüben sich beim Abkühlen unter Ausscheidung von Flocken. Gibt mit konz. Schwefelsäure beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren eine bräunliche Lösung. — Liefert bei der Destillation mit 2 Tln. Calciumoxyd im Vakuum 9.9-Diphenyl-fluoren.



Methylester $C_{27}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (SSERGEJEW, *Ж.* 61, 1443; *C.* 1930 II, 391). — Nadeln (aus Methanol). F: 203° bis 204° .

2. Carbonsäuren $C_{28}H_{22}O_2$.

1. 1.1.3.3-Tetraphenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetraphenyl-vinyleisigsäure $C_{28}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C \cdot CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von Tetraphenylallen mit Natrium in Äther, Umsetzen der Natriumverbindung (Syst. Nr. 2357) mit

Kohlendioxyd und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 236). Aus Äthyl-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetraphenyl-allyl]-äther (E II 6, 730) durch Umsetzung mit Natrium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCH., B., A. 463, 238). — Tafeln (aus Benzin). F: 179°. — Reagiert nicht mit Brom. — $\text{NaC}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

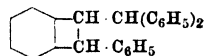
Methylester $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$. B. Aus der Säure und Diazomethan (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 243). Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf die Natriumverbindung des Tetraphenylallens (Syst. Nr. 2357) (SCH., B., A. 463, 242). — Krystallisiert aus Benzin in Würfeln und Nadeln, die sich beim Umkrystallisieren aus Benzin teilweise ineinander umwandeln. Beide Formen schmelzen bei 117–118°.

$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetraphenyl-vinylthioessigsäure-äthylamid $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. B. Durch Einw. von Äthylsenföf auf die Kaliumverbindung aus Äthyl-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetraphenyl-allyl]-äther (E II 6, 730) oder auf die Natriumverbindung des Tetraphenylallens (Syst. Nr. 2357) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 243). — Prismen und Tafeln (aus Benzin). F: 173°.

2. **1.2.3-Triphenyl-hydrinden-carbonsäure-(1 oder 2)** $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. B. Durch Einw. von Lithium auf 1.1.3.3-Tetraphenyl-propen-(1) in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 52). — Krystalle (aus Xylol). F: 275°. Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, löslich in Aceton, unlöslich in Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk im Rohr auf 280° sehr geringe Mengen eines als niedriger-schmelzendes 1.2.3-Triphenyl-hydrinden angesehenen Kohlenwasserstoffs.

Methylester $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_9\text{H}_6\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$. B. Aus der Säure und Diazomethan in absol. Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 53). — Tafeln und Prismen (aus Benzin). F: 151°.

3. **1.3.3-Triphenyl-1.2-o-phenylen-propan-carbonsäure-(x)** $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Carboxyl-Derivat des Kohlenwasserstoffs nebenstehender Formel. B. Aus 1.3.3-Triphenyl-1.2-o-phenylen-propan (E II 5, 683) durch Einw. von Natrium oder Lithium in Äther oder von Lithiumäthyl in Benzol und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 249). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). Schmilzt oberhalb 300°.

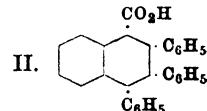
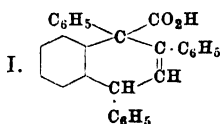


3. Carbonsäuren $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$.

9-[α,β -Diphenyl-isobutyl]-fluoren-carbonsäure-(9) $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Behandeln von 9-Benzyliden-fluoren mit α -Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die entstandene ziegelrote Flüssigkeit (ZIEGLER, Mitarb., A. 473, 23). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205–206° (Zers.).

18. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-36}\text{O}_2$.

1.2.4-Triphenyl-1.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1) $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Formel I. B. Durch Einw. von Natrium auf β,β -Diphenyl-vinylbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (BLUM, B. 62, 886). — Stäbchen (aus Isoamylalkohol). F: 238–239° (Zers.).



19. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-38}\text{O}_2$.

2.3.4-Triphenyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.3.4-Triphenyl-naphthoesäure-(1) $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Formel II. B. Neben überwiegenden Mengen 1.2.3-Triphenyl-1.2-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid bei der Einw. von Lithium auf Tolan in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 79; vgl. B., ZWIECKER, A. 487 [1931], 157, 162). — Prismen (aus Eisessig). F: 258° (Zers.).

[H. RICHTER]

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_3H_4O_4$.

1. **Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)** $C_3H_4O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} C(CO_2H)_2$ (H 721). Zur Darstellung aus dem Diäthylester durch Verseifung (H 722) vgl. KÜSTER, GRASSNER, *H.* 145, 48. Darstellung durch Verseifung von 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester mit alkoh. Kalilauge: VOGEL, *Soc.* 1929, 1488. — Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 25°: ca. $1,4 \times 10^{-2}$ (durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt) (V., *Soc.* 1929, 1493). — Gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Cymol oder Naphthalin Cyclopropancarbonsäure (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1133). Umwandlung in α,γ -Dibrom-äthylmalonsäure (vgl. H 722) erfolgt auch bei der Einw. von Brom im ultravioletten Licht in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung; in Chloroform-Lösung bildet sich ein zähflüssiges Öl, das bei der Destillation unter vermindertem Druck in 2-Brom-cyclopropan-carbonsäure-(1) übergeht (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* 49, 2070). Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) wird durch unterchlorige und unterbromige Säure bei 0° nicht verändert (N., S.).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester $C_7H_{14}O_4 = C_2H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 722; E I 314). *B.* Beim Kochen von Acetylmalonsäure-diäthylester mit Äthylenbromid und Natriumäthylat-Lösung (KÜSTER, GRASSNER, *H.* 145, 52). — Zur Darstellung durch Erhitzen von Äthylenbromid mit Malonester und Natriumäthylat-Lösung auf 100° nach PERKIN (s. H 721 bei der freien Säure) vgl. DOX, YODER, *Am. Soc.* 43, 2097; JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 413; K., G., *H.* 145, 46. — Kp_{760}^0 : 218° (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 143); Kp_{740}^0 : 214—216° (korr.) (D., Y.); $Kp_{718,5}^0$: 210—211° (GANE, INGOLD, *Soc.* 1926, 15); Kp_{11}^0 : 99—100° (K., GR., *H.* 145, 49). D_4^{20} : 1,034; D_4^{25} : 0,988; D_4^{30} : 0,940 (S., W.). Oberflächenspannung zwischen 25° (31,28) und 189° (15,52 dyn/cm): S., W. Parachor: S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2115. Magnetische Suszeptibilität¹⁾: PASCAL, *C. r.* 181, 657. — Kinetik der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 27°: GANE, INGOLD, *Soc.* 1926, 17. Liefert bei der Einw. von Brom bei 0° hauptsächlich 2-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, bei 50° im ultravioletten Licht hauptsächlich α,γ -Dibrom-äthylmalonsäure-diäthylester (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* 49, 2069). Beim Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung entstand neben Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monoamid ein amorphes Produkt der Zusammensetzung $C_6H_8O_5N_2$, das auch beim Erhitzen von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid mit Diphenylcarbonat auf 190—200° erhalten wurde und bei langem Kochen mit 10%iger Natronlauge. Ansäuern und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 200° eine Säure vom Schmelzpunkt 152° (korr.) ergab (DOX, YODER, *Am. Soc.* 43, 2098). Analoge Produkte der Zusammensetzung $C_6H_8O_5N_3$ und $C_6H_8O_5N_5$ wurden bei den entsprechenden Umsetzungen mit Guanidincarbonat bzw. Thioharnstoff erhalten (D., Y.).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{33}H_{26}O_6 = C_3H_4[CO \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) mit Diphenylketen in Äther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 303). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther). *F.*: 81°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monoamid $C_5H_7O_3N = C_3H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Wurde beim Erhitzen von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 105° erhalten (DOX, YODER, *Am. Soc.* 43, 2098, 2099). — Krystalle. *F.*: 195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-äthylester-amid $C_7H_{11}O_3N = C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 6—8-stdg. Schütteln von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Ammoniak (*D.*: 0,88) bei Zimmertemperatur (INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* 121, 1189). Neben anderen Produkten beim Behandeln von [β -Brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Ammoniak in Äther bei Zimmertemperatur (KÜSTER, GRASSNER, *H.* 145, 50). — Blättchen (aus Aceton), Krystalle (aus Äther). *F.*: 125° (L., S., TH.; K., G.).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid $C_5H_8O_3N_2 = C_3H_4(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 18-stdg. Einw. von konz. Ammoniak auf Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester bei Zimmertemperatur (DOX, YODER, *Am. Soc.* 43, 2100; INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* 121, 1189). Neben anderen Produkten beim Behandeln von [β -Brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Ammoniak

¹⁾ Es ist anzunehmen, daß unter der nicht näher bezeichneten Säure des Originals Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) zu verstehen ist [BEILSTEIN-Redaktion].

in Äther bei Zimmertemperatur (KÜSTER, GRASSNER, *H.* 145, 50). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 198° (D., Y.), 192—194° (I., S., TH.), 189—190° (K., G.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther (I., S., TH.; K., G.). — Reaktion mit Diphenylcarbonat s. S. 512 im Artikel Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-diäthylester. — $\text{HgC}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$. Pulver (K., G.).

Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-bis-bromamid $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{NHBr})_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10%iger Kalilauge in eine Mischung aus Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-diamid und Brom (INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* 121, 1190). — Blaßgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 163° ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich in Alkohol- und Essigester-Lösung schnell unter Rückbildung von Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-diamid. Gibt bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung 5.5-Äthylenhydantoin.

Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-äthylester-nitril, 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 722; E I 314). Zur Darstellung aus Cyanessigester und Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (H 722; E I 314) vgl. JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 413. — Kp_{761} : 215—216° (VOGEL, *Soc.* 1929, 1488). — Liefert beim Bromieren bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunkts α,γ -Dibrom- α -cyan-buttersäure-äthylester und nicht rein isolierten 2-Brom-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* 49, 2070).

2-Brom-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-diäthylester $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br} = \begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \\ \text{BrHC} \end{matrix} \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

B. Bei der Einw. von Brom auf Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.1)-diäthylester, am besten unter Kühlung mit Eis (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* 49, 2069). — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure α,γ -Dibrom-buttersäure.

2. Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$.

a) cis-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H 723). *B.* Das Anhydrid entsteht aus Cyclopropan-tricarbonensäure-(1.1.2) (vgl. H 723) auch bei der Destillation im Vakuum (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1153); zur Isolierung des Anhydrids behandelt man das Reaktionsgemisch mit Acetylchlorid (Fr., Sp.; vgl. a. FEOFILAKTOW, *Ж.* 61, 1174; *C.* 1930 I, 1471). Entsteht neben der *trans*-Form (S. 514) und anderen Produkten bei der Einw. von siedender 6*n*-methylalkoholischer Kalilauge auf α -Brom-glutarsäure-diäthylester (INGOLD, *Soc.* 119, 311, 319), auf α,β -Dibrom-glutarsäure (FARMER, I., *Soc.* 119, 2011, 2017) und auf α -Brom-glutaconsäure-diäthylester (E II 2, 650) (FA., I., *Soc.* 119, 2020). — F: 139° (korr.) (VERKADE, *R.* 41, 214). — Bei der Elektrolyse einer zur Hälfte neutralisierten wäßrigen Lösung entstehen an der Anode (Platin) geringe Mengen Allen (Fr., Sp., *Helv.* 12, 1155; Fr., *Z. El. Ch.* 35, 710). — $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (aus Wasser) (Fr., Sp.). — Das Kaliumsalz ist sehr hygroskopisch (Fr., Sp.).

Monomethylester $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von *cis*-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid (Syst. Nr. 2476) mit Natriummethylat-Lösung unter Eiskühlung (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1163). — Das Natriumsalz liefert bei der Elektrolyse in methylalkoholischer Lösung *cis*-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-dimethylester und eine ungesättigte Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Kp_3 : 160°), die bei der Verseifung in eine bei 180° schmelzende, ebenfalls ungesättigte Säure übergeht (F., Sp., *Helv.* 12, 1163; vgl. F., *Z. El. Ch.* 35, 711). — $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_4$. Leicht löslich in Methanol (F., Sp.).

Dimethylester $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ (E I 315). Kp_3 : 110° (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1163).

Monoäthylester $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Analog dem Monomethylester (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1162). — Das Natriumsalz liefert bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung unter Kühlung *cis*-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-diäthylester und geringe Mengen eines ungesättigten Esters (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1163). — $\text{NaC}_7\text{H}_9\text{O}_4$. Krystallmasse (F., Sp.).

Diäthylester $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Beim Kochen von *cis*-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1162). — Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{14} : 124° (F., Sp.); Kp_{11} : 106,5—107,5° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 144). D_4^{20} : 1,062; D_4^{25} : 1,020; D_4^{30} : 0,993 (S., W.). Oberflächenspannung zwischen 11° (33,41 dyn/cm) und 90° (25,17 dyn/cm): S., W.

Polymeres cis-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-peroxyd $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_x = \left(\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} & \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \\ & \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{matrix} \right)_x$.

B. Aus in Benzol gelöstem *cis*-Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-dichlorid und konz. Natriumperoxyd-Lösung unter Eiskühlung (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1158). — Wurde nicht

rein erhalten. Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 93°; explodiert bei raschem Erhitzen bei 85°. Verpufft auch durch Schlag. Löslich in Aceton und Pyridin, unlöslich in Äther, Alkohol, Wasser, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Explosion in einer auf 110° erhitzten Bombe wenig Methan, Äthylen, Acetylen, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und einen kohligen Rückstand (F., Sr., *Helv.* 12, 1160; F., *Z. El. Ch.* 35, 710).

cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dichlorid $C_3H_4O_2Cl_2 = C_3H_4(COCl)_2$. B. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* 12, 1158). — K_{p12} : 102°. — Die Lösung in Benzol gibt mit Natriumperoxyd-Lösung unter Eiskühlung polymeres cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-peroxyd (S. 513).

b) **Inakt. trans - Cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2)** $C_3H_4O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$ (H 723). B. Neben anderen Produkten beim Kochen von α -Brom-glutarsäure-diäthylester (INGOLD, *Soc.* 119, 311, 318, 319), von α,β -Dibrom-glutarsäure und von α -Brom-glutacensäure-diäthylester (FARMER, I., *Soc.* 119, 2011, 2017, 2020) mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge oder 2n-Sodalösung. Bei der Reduktion von Cyclopropan-(2)-dicarbonsäure-(1.2) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (F., I., *Soc.* 119, 2015). Durch Oxydation von 2-Isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) und von 2-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit Permanganat in der Wärme (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 402). — F: 174° (I.).

c) **Substitutionsprodukte von Cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2).**

1 - Brom - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2) $C_3H_5O_4Br = H_2C \begin{array}{c} \text{CBr} \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$. B. Neben

anderen Produkten bei langem Kochen von Estern der α,α' -Dibrom-glutarsäure (Gemische aus racemischer und Meso-Form) mit 2n-Sodalösung (INGOLD, *Soc.* 119, 324, 326, 327). Wird bei der Umsetzung von α,α' -Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus racemischer und Meso-Form) mit Natriummalonester in Alkohol und Hydrolyse der bei 110—170° (12 mm) übergehenden Anteile des Reaktionsprodukts mit Salzsäure erhalten (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2394). — Prismen (aus Äther + Chloroform). Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 172° (INGOLD), 175° (ING, P.). Leicht löslich in Äther (INGOLD). — Liefert bei wochenlangem Kochen mit überschüssiger Sodalösung Cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (INGOLD, *Soc.* 119, 326). Beim Kochen mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge entstehen 1-Methoxy-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) und α -Oxo-glutarsäure (INGOLD, *Soc.* 119, 327). — $Ag_2C_3H_5O_4Br$. Lichtbeständig (INGOLD, *Soc.* 119, 325).

Dimethylester $C_7H_{10}O_4Br = C_3H_5Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus racemischem α,α' -Dibrom-glutarsäure-dimethylester bei der Einw. von überschüssiger Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2394). Neben anderen Produkten bei der Reaktion von α,α' -Dibrom-glutarsäure-dimethylester mit Natrium-malonsäuredimethylester in Methanol (ING, P., *Soc.* 127, 2395). — K_{p15} : 134—135°. — Liefert bei Einw. von Natrium-malonsäuredimethylester in Methanol auf dem Dampfbad Bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-trimethylester (?).

Diäthylester $C_9H_{14}O_4Br = C_3H_5Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Entsteht neben anderen Produkten aus α,α' -Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus racemischer und Meso-Form) beim Behandeln mit den Natriumverbindungen des Malonesters, Acetessigesters, Cyanessigesters oder Benzoylessigesters, zuletzt bei Siedetemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2390, 2394, 2396, 2397). — Reagiert mit Natriummalonester analog dem Dimethylester (I., P., *Soc.* 127, 2389, 2395).

1 - Jod - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2) $C_3H_5O_4I = H_2C \begin{array}{c} \text{CI} \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$. B. Aus flüssigem

α,α' -Dijod-glutarsäure-dimethylester durch Einw. von Natriummethylat-Lösung und nachfolgende Hydrolyse mit Salzsäure bei Zimmertemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2394). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 176—177°. Leicht löslich in Wasser.

2. Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. **Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)** $C_6H_8O_4 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} C(CO_2H)_2$ (H 724). Darstellung des Äthylesters (H 724) s. u. bei diesem. Bei der Darstellung durch Hydrolyse von 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1)-äthylester (vgl. H 724) trennt man gleichzeitig entstandene Malonsäure als Bariumsalz ab (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 146). — F: 156,5° (korr.) (S., W.), 159° (Zers.) (VOGEL, *Soc.* 1929, 1489). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in Wasser bei 25°: $6,96 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (V., *Soc.* 1929, 1492).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_4H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 725; E I 315). Darstellung durch Umsetzung von Natriummalonester mit Trimethylenbromid (s. H 724 bei der freien Säure): DOX, YODER, *Am. Soc.* 48, 680; ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6 [1923], 49; HEISIG, STODOLA,

Org. Synth. 23 [1943], 16. — Riecht nicht campherähnlich, sondern fruchtartig (D., Y.). $K_{p_{787,7}}: 224,5-225,5^{\circ}$ (GANE, INGOLD, *Soc.* 1926, 15); $K_{p_{788}}: 228,5-229,5^{\circ}$ (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 146); $K_p: 96-98^{\circ}$ (ZELINSKY, KASANSKY, *B.* 60, 711). $D_4^{25}: 1,017$; $D_7^{\circ}: 0,990$; $D_8^{\circ}: 0,969$ (S., W.). Oberflächenspannung bei $15^{\circ}: 32,51$, bei $49^{\circ}: 28,70$, bei $81^{\circ}: 25,24$ dyn/cm (S., W.). Parachor: S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2115. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Cyclobutylcarbinol und 1.1-Bis-oxymethyl-cyclobutan (Z., K.). Kinetik der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 27° : G., I., *Soc.* 1926, 17. Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 105° bis 108° 5.5-Trimethylen-barbitursäure; reagiert analog mit Thioharnstoff, N-Alkyl-harnstoffen und Semicarbazid sowie (unter Bildung von Barbitursäureimiden) mit Guanidin und Dicyandiamid; bei der Umsetzung mit Benzamidin erhält man 4.6-Dioxo-2-phenyl-5.5-trimethylen-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin (Dox, YODER, *Am. Soc.* 43, 681, 683).

Diamid $C_4H_{10}O_2N_2 = C_4H_6(CO \cdot NH_2)_2$ (E I 315). Zur Bildung aus Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.1)-diäthylester und Ammoniak vgl. Dox, YODER, *Am. Soc.* 43, 684; INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* 121, 1191. — F: $275-277^{\circ}$ (L., S., TH.), 278° (korr.) (D., Y.).

Bis-bromamid $C_4H_8O_2N_2Br_2 = C_4H_6(CO \cdot NHBr)_2$. B. Bei allmählichem Eintragen von Kalilauge in eine Mischung aus Cyclobutan-dicarbon-säure-(1.1)-diamid und Brom (INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* 121, 1191). — Bläugelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 160° ohne zu schmelzen. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung 5.5-Trimethylen-hydantoin.

Mononitril, 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_4H_7O_2N = C_4H_6(CN) \cdot CO_2H$ (H 725). Krystalle (aus Benzol). F: $67-68^{\circ}$ (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 145).

Äthylester-nitril, 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_6H_{11}O_2N = C_4H_6(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 315). Zur Darstellung aus Cyanessigester, Trimethylenbromid und Natrium-äthylat-Lösung (vgl. E I 315) vgl. SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 145. — $K_{p_{762}}: 215,5-216^{\circ}$ (korr.). $D_4^{25}: 1,045$; $D_8^{\circ}: 1,015$; $D_7^{20,5}: 0,988$; $D_8^{\circ}: 0,966$. Oberflächenspannung zwischen $13,5^{\circ}$ ($35,68$) und $126,5^{\circ}$ ($23,49$ dyn/cm): S., W.

2. Cyclobutan - dicarbonsäure - (1.2) $C_4H_6O_4 = \begin{matrix} H_2C-CH \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C-CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. Durch neuere

Untersuchungen (BODE, *B.* 67 [1934], 332; ELLINGBOE, FUSON, *Am. Soc.* 56 [1934], 1775 Anm. 4; vgl. a. INGOLD, *Soc.* 119, 965; LENNON, PERKIN, *Soc.* 1928, 1523) werden die älteren Angaben über cis- und trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (H 725) bestätigt; die trans-Konfiguration der Säure vom Schmelzpunkt 131° wurde außerdem von GOLDSWORTHY (*Soc.* 125, 2012) durch Spaltung in die optischen Antipoden bewiesen. Die von KUHN, WASSERMANN (*Helv.* 11, 600) beschriebene „cis-Cyclobutan-dicarbonsäure“ vom Schmelzpunkt $97-98^{\circ}$ wurde bei späteren Untersuchungen (BODE; ELLINGBOE, FUSON) nicht wieder erhalten.

a) **Cyclobutan - dicarbonsäure - (1.2) vom Schmelzpunkt $137-138^{\circ}$, cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_4H_6O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$ (H 725). B. In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von α -Chlor (oder α -Brom)-adipinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* 119, 954, 965). Aus Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) durch Erhitzen auf 180° , Behandeln mit Acetylchlorid und Kochen des so erhaltenen Anhydrids mit Wasser (LENNON, PERKIN, *Soc.* 1928, 1523). — F: $137-138^{\circ}$ (L., P.).

b) **Rechtsdrehende trans - Cyclobutan - dicarbonsäure - (1.2)** $C_4H_6O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. B. Durch Spaltung von dl-trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) mit Hilfe von Chinin in Wasser; das Salz der linksdrehenden Form scheidet sich zuerst aus (GOLDSWORTHY, *Soc.* 125, 2013). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 105° . $[\alpha]_D^{25}: +123,3^{\circ}$ (Wasser; c = 1,2).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. $K_{p_{761}}: 236^{\circ}$ (GOLDSWORTHY, *Soc.* 125, 2013). $[\alpha]_D^{25}: +77,9^{\circ}$ (Aceton; c = 1,7).

c) **Links-drehende trans - Cyclobutan - dicarbonsäure - (1.2)** $C_4H_6O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. B. s. o. bei der rechtsdrehenden Säure. — Nadeln (aus Salzsäure). F: 105° (GOLDSWORTHY, *Soc.* 125, 2012). $[\alpha]_D^{25}: -124,3^{\circ}$ (Wasser; c = 0,8). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_4 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwerer löslich in Wasser als das Chininsalz der d-Form.

d) **Cyclobutan - dicarbonsäure - (1.2) vom Schmelzpunkt 131° , dl-trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_4H_6O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$ (H 725). B. Durch thermische Zersetzung von Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.1.2) und Erhitzen des erhaltenen Gemisches von cis- und trans-Form mit konz. Salzsäure auf 190° (FUSON, KAO, *Am. Soc.* 51, 1539). — Rhomben (aus Benzol). F: 130° (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 600). Schwer löslich in konz. Salzsäure (K., W.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: $4419,0$ cal/g (K., W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei $19^{\circ}: 1,63 \times 10^{-4}$ (K., W.), bei 20° :

$1,70 \times 10^{-4}$ (BODE, *B.* 67, 333); der 2. Stufe k_2 in wäßr. Lösung bei 20°: $2,46 \times 10^{-6}$ (alle Werte potentiometrisch bestimmt) (K., W.); Dissoziationskonstante der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei 18—19°: K., W. — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (GOLDSWORTHY, *Soc.* 125, 2012). — Bariumsalz. Sechseckige Platten. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (K., W., *Helv.* 11, 604).

3. **1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_6H_8O_4 = H_2C \begin{matrix} \diagup C(CH_3) \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{matrix}$

a) **cis-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen *trans*-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) und anderen Produkten beim Erhitzen von α' -Brom- α -methyl-glutarsäure-diäthylester (E II 2, 581) auf 100°, Eintragen des Reaktionsprodukts in siedende 6 n-methylalkoholische Kalilauge, mehrmaligen Eindampfen mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Destillieren unter vermindertem Druck (INGOLD, *Soc.* 127, 395, 398). Vgl. a. Bildung des Dimethylesters (s. u.). Das Anhydrid (Syst. Nr. 2476) entsteht beim Erhitzen der *trans*-Säure mit Acetylchlorid im Rohr auf 180° (INGOLD, *Soc.* 127, 398; v. AUWERS, KÖNIG, *A.* 496 [1932], 277 Anm.; vgl. v. AU., CAUER, *A.* 470, 305). — F: 142° (I.; v. AU., K.), 141—142,5° (v. AU., C.). — Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure teilweise in die *trans*-Säure um (I.). Geht beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid über (I.).

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben *trans*-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-dimethylester (s. u.) und anderen Produkten beim Behandeln von Citraconsäure-dimethylester mit Diazomethan in Äther (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 304; v. AU., KÖNIG, *A.* 496 [1932], 277). Neben geringen Mengen Pyrocinchonsäure-dimethylester bei der thermischen Zersetzung von *cis*-3-Methyl- Δ^1 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (Syst. Nr. 3666) (v. AU., C.; v. AU., K.). — Zwei Präparate zeigten $D_{18,3}^{20,1}$: 1,1075; $n_D^{20,1}$: 1,4448; $n_D^{18,3,56}$: 1,4475; $n_D^{18,3}$: 1,4537 und $D_{18,3}^{20,1}$: 1,1089; $n_D^{20,1}$: 1,4448; $n_D^{18,3,56}$: 1,4476; $n_D^{18,3}$: 1,4540; $n_D^{20,1}$: 1,4596 (v. AU., K., *A.* 496, 280).

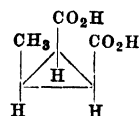
b) **trans-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure(-1.2)** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei *cis*-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2). Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α' -Chlor- α -methyl-glutarsäure-diäthylester in der Wärme und Verseifung des Reaktionsgemisches (GOSS, INGOLD, *Soc.* 127, 2779). Bei der Oxydation von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit 2%iger Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 401). — Prismen (aus Aceton + Benzol). F: 168° (I., *Soc.* 127, 396; G., I.), 168—169° (St., Mitarb.). — Verändert sich nur wenig beim Kochen unter gewöhnlichem Druck (I.). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° das Anhydrid der *cis*-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. Nr. 2476) (I.). — $Ag_2C_6H_8O_4$ (I.). — $CaC_6H_8O_4$. Tafeln (I.).

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Citraconsäure-dimethylester und Diazomethan in Äther, neben anderen Produkten (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 304; v. AU., KÖNIG, *A.* 496 [1932], 277). Bei der thermischen Zersetzung von *trans*-3-Methyl- Δ^1 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester oder von 4-Methyl- Δ^1 -pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (v. AU., C., *A.* 470, 305; v. AU., K.). — $D_{18,3}^{20,1}$: 1,1049; $n_D^{18,3}$: 1,4452; $n_D^{18,3,56}$: 1,4479; $n_D^{18,3}$: 1,4546 (v. AU., K., *A.* 496, 280).

4. **3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{matrix}$

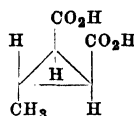
Das H 727 als *trans*-Form beschriebene Präparat von KÖTZ, STALMANN (*J. pr.* [2] 68, 159), das auch von INGOLD (*Soc.* 121, 2687) durch Kochen von α -Brom- β -methyl-glutarsäure-diäthylester mit 2 n-Sodalösung und Ansäuern mit konz. Salzsäure erhalten wurde, war ein Gemisch aller drei Stereoisomeren (F: 108°, 147° und 195°) (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 128, 3345). Einer von FEIST (*A.* 486, 133, 150) durch Reduktion von 1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) erhaltenen Säure $C_6H_8O_4$ vom Schmelzpunkt 138—140° kommt vermutlich eine andere Konstitution zu (G., I., Th., *Soc.* 127, 466).

a) **3c-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2c), Form vom Schmelzpunkt 108°, „cis-cis-Form“** $C_6H_8O_4$, s. nebenstehende Formel (H 727 als *cis*-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) beschrieben). Zur Konfiguration vgl. GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 128, 3345; 127, 465; FEIST, *A.* 486, 131, 149. — *B.* Entsteht neben überwiegenden Mengen der „*trans*-*cis*-Form“ vielleicht bei der Hydrierung von dl-2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonsäure-(1.3) in Gegenwart von kolloidem Palladium in neutraler wäßriger Lösung (FEIST, *A.* 486, 146, 149; vgl. GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 127, 466). Neben der „*trans*-Form“ (S. 517) bei 30-stdg. Kochen von 3-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester mit 20%iger Salzsäure unter Abdampfen des Alkohols, Verestern mit Alkohol und Schwefel-



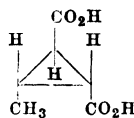
säure und nochmaligem 2-stdg. Kochen des destillierten Esters mit 20%iger Salzsäure (G., I., TH., Soc. 123, 3353); entsteht neben der „trans-“ und der „trans-cis-Form“ bei analoger Behandlung von 3-Methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (G., I., TH., Soc. 123, 3354). — Krystalle (aus Benzol). F: 108° (I., Soc. 121, 2688; G., I., TH., Soc. 123, 3355). Ist in 20%iger Salzsäure leichter löslich als die „trans-Form“ (G., I., TH., Soc. 123, 3353). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr γ -Methyl-itaconsäure (I., Soc. 121, 2688). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln mit Brom in Gegenwart geringer Mengen Jod und Eisen bei 180° 3-Brom-2-methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (G., I., TH., Soc. 123, 3356). — $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Käsiger Niederschlag (I.). — $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Blättchen (aus Wasser) (I.).

b) **3^t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2c), Form vom Schmelzpunkt 147°, „trans-cis-Form“** $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 3345; 127, 465; FEIST, A. 436, 131. Das Mol.-Gew. wurde in Äther ebullioskopisch bestimmt (FEIST, A. 436, 148). — B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol und Xylol). F: 147° (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 465 Anm.; FEIST, A. 436, 147; KON, NANJ, Soc. 1932, 2565); niedriger schmelzende Präparate (vgl. a. INGOLD, Soc. 121, 2687 Anm.; G., I., TH., Soc. 123, 3354) enthalten Wasser (G., I., TH., Soc. 127, 465 Anm.; F.; K., N.). Löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig und heißem Toluol, unlöslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff (F.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° 3-Brom-2-methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 3356). — Fällungsreaktionen mit Schwermetallsalzen: F., A. 436, 148. — $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Lichtbeständiger Niederschlag (F.). — $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F.).



Dimethylester $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Beim Behandeln der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (FEIST, A. 436, 148). Bei der Hydrierung von dl-2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester in Gegenwart von kolloidalem Palladium (F.). — Öl. Kp: 208,5–209°; Kp_{14} : 100°.

c) **3^t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2t), Form vom Schmelzpunkt 195°, „trans-Form“** $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 3345; 127, 465; FEIST, A. 436, 131. — B. s. S. 516 bei der „cis-cis-Form“. — Krystalle (aus Äther oder Xylol). F: 195°; Kp_{20} : 180° (G., I., TH., Soc. 123, 3353). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° trans-1.2-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2); bei 90–100° entsteht trans-1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (G., I., TH., Soc. 123, 3355).



d) **Substitutionsprodukte der 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2).**

1-Brom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{matrix} \diagup \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

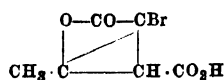
B. Neben anderen Produkten beim Kochen von α, α' -Dibrom- β -methyl-glutarsäure-dimethylester oder -diäthylester mit 2n-Sodalösung (INGOLD, Soc. 121, 2692). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 190–191°. — Liefert bei wochenlangem Kochen mit 2n-Sodalösung 3-Methyl-cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2). — $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert.

trans-1.2-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{matrix} \diagup \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. B. Durch Erwärmen von 3^t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1'2') mit Phosphorpentachlorid und Behandlung mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 3355). — Nadeln (aus Wasser). F: 282°. — Liefert bei der Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam in Wasser 3^t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1'2') zurück.

trans-1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{BrC} \begin{matrix} \diagup \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (H 727). Zur Konfiguration vgl. Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 343. —

B. Aus 2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonsäure-(1.3) durch Behandeln mit Brom in Äther (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 357). Durch Erwärmen von 3^t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1'2') mit Phosphorpentachlorid und Behandlung mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 90–100° (G., I., TH., Soc. 123, 3355). — Nadeln (aus Xylol), Tafeln (aus Wasser). F: 244° (Zers.) (G., I., TH., Soc. 123, 359, 3355; FEIST, A. 436, 143). —

Bleibt beim Kochen mit Acetylchlorid unverändert (G., I., TH., Soc. 123, 357). Gibt bei der Sublimation oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr das Lacton der 1-Brom-3-methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2619) (G., I., TH., Soc. 123, 357).



Dimethylester $C_5H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot C_3HBr_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 728). Vgl. dazu GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 3359.

Methylester-äthylester $C_5H_{12}O_4Br_2 = CH_3 \cdot C_3HBr_2(CO_2 \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf 2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-methylester-äthylester in Chloroform (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 468). — $K_{p_{20}}$: 182°.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot C_3HBr_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 728). B. Durch Einw. von Alkohol und Schwefelsäure auf 1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 358). — $K_{p_{12}}$: 183—184° (FEIST, A. 436, 130); K_{p_5} : 170° (G., I., TH.). D_4^{25} : 1,5852; n_D^{25} : 1,4979; n_D^{20} : 1,5009; n_D^{15} : 1,5088; n_D^{10} : 1,5154 (F.). — Einw. von Kalium in Xylol: G., I., TH., Soc. 123, 358; KON, NANJ, Soc. 1932, 2595.

3. Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. **Cyclopentan-dicarbonsäure - (1.1)** $C_7H_{10}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} > C(CO_2H)_2$ (H 728). Die im Hauptwerk beschriebenen Präparate sind infolge Anwendung unreiner Ausgangsstoffe nicht einheitlich (ADVANI, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. 6 [1923], 53; VOGEL, Soc. 1929, 1490). — Darstellung durch Umsetzung von 1.4-Dibrom-butan mit Natriummalonester und nachfolgende Verseifung: A., S.; V. — Prismen (aus Benzol + Äther + Petroläther). F: 190° (Zers.) (V.), 178—180° (A., S.). Sehr schwer löslich in siedendem Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäBr. Lösung bei 25°: $5,47 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (V., Soc. 1929, 1493).

2. **Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_7H_{10}O_4 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$

2.3 - Dibrom - cyclopentan - dicarbonsäure - (1.2) $C_7H_8O_4Br_2 = H_2C \begin{array}{c} CHBr \cdot CBr \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$. B. Durch Einw. von Bromdampf auf Cyclopentan-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (HASSELL, INGOLD, Soc. 1926, 1469). — Prismen (aus konz. Ameisensäure). Zersetzt sich bei 165°.

3. **Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)** $C_7H_{10}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO_2H) \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{array} > CH_2$.

a) **cis - Cyclopentan-dicarbonsäure - (1.3), Norcamphersäure** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$ (H 729). Zur Darstellung durch Erhitzen von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) auf 170—180° und Hydrolyse des entstandenen Anhydrids (vgl. H 729) vgl. PERKIN, SCARBOROUGH, Soc. 119, 1402, 1404. — F: 121°. — Geht beim Aufbewahren mit Acetylchlorid in das Anhydrid über.

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 729). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid (Syst. Nr. 2476) in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (DIELS, BLOM, KOLL, A. 443, 257). — $K_{p_{13}}$: 124—125°.

Dihydrazid $C_7H_{14}O_2N_4 = C_5H_8(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. B. Durch Einw. von siedendem Hydrazinhydrat auf den Dimethylester (DIELS, BLOM, KOLL, A. 443, 257). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 205—206°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung, Kochen des entstandenen Azids mit Alkohol und nachfolgenden Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° im Rohr cis-1.3-Diamino-cyclopentan.

cis-1.3-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure - (1.3) $C_7H_8O_4Br_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CBr(CO_2H) \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CBr(CO_2H) \end{array} > CH_2$.

B. Beim Erwärmen von cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid und mit Brom auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit heißer Ameisensäure (PERKIN, SCARBOROUGH, Soc. 119, 1407). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 184°.

Dimethylester $C_9H_{14}O_4Br_2 = C_5H_8Br_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Beim Erwärmen von cis-1.3-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und allmählichen Eintragen des erhaltenen Chlorids in Methanol (PERKIN, SCARBOROUGH, Soc. 119, 1407). — Öl. $K_{p_{20}}$: ca. 170°. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und beim Erhitzen mit Diäthylanilin auf mehr als 150°.

b) **d-trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. B. Aus der inakt. Säure durch Spaltung mit Hilfe von Brucin in wäbr. Lösung; das Salz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* 119, 1406). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 93,5°. $[\alpha]_D^{20} + 5,9^\circ$ (Wasser; c = 5). — Brucinsalz $2C_{13}H_{20}O_4N_2 + C_7H_{10}O_4 + 9H_2O$. Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei ca. 127° (P., Sc.). $[\alpha]_D^{20} - 30^\circ$ (Alkohol; c = 2).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. K_{P20} : 145°; $[\alpha]_D^{20} + 5^\circ$ (Alkohol; c = 6) (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* 119, 1406).

c) **l-trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. B. s. o. bei der rechtsdrehenden Säure. — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 90—93° (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* 119, 1406). $[\alpha]_D^{20} - 5,3^\circ$ (Wasser; c = 5).

d) **dl-trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$ (H 729). B. Neben dem Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) beim Erhitzen von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) auf 170—180° (vgl. a. POSPISCHILL, *B.* 81 [1898], 1954); Isolierung erfolgt durch Veresterung mit alkoh. Schwefelsäure, Verseifung des erhaltenen Estergemisches mit alkoh. Kalilauge und Behandlung der Säuren mit kaltem Acetylchlorid, wobei die cis-Säure in das in Äther unlösliche Anhydrid übergeht (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* 119, 1402, 1404). — F: 85—86°. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in wäbr. Lösung in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

4. **2-Cyclopropyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), Cyclopropylmethyl-malonsäure, β -Cyclopropyl-isobornsteinsäure** $C_7H_{10}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei langem Erhitzen von Malonester mit Cyclopropylmethylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — K_{P18} : 129—133°. D_4^{20} : 1,0216. n_D^{20} : 1,4363.

5. **1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), Caronsäure** $C_7H_{10}O_4 = \begin{matrix} CH \cdot CO_2H \\ | \\ (CH_3)_2C \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) **cis-Caronsäure** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$ (H 730; E I 316). B. In geringer Menge neben l-trans-Caronsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von d- Δ^3 -Caren mit Chromschwefelsäure (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1929, 310) oder mit Permanganat in Aceton bei 0° (ST., RAU, *Soc.* 123, 555). Bei der Ozonspaltung von dl-cis-Chrysanthemumsäure (S. 47) in Tetrachlorkohlenstoff (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). Neben dl-trans-Caronsäure beim Kochen von 1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan (s. u.) mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1322). Bei der Oxydation von 1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-essigsäure-(2) mit Permanganat und verd. Schwefelsäure unter Kühlung (SEMMLER, v. SCHILLER, *B.* 60, 1600). — F: 174—175° (Zers.) (B., GOUGH, K.; GL., S.).

Monomethylester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von Caronsäureanhydrid (Syst. Nr. 2476) mit Natriummethylat-Lösung (HARIHARAN, MENON, SIMONSEN, *Soc.* 1928, 438). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 108—110°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad β , β -Dimethyl- δ -valerolacton (Syst. Nr. 2459).

Dinitril, **1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan** $C_7H_8N_2 = (CH_3)_2C_3H_2(CN)_2$. Die Zugehörigkeit zur cis-Caronsäure ist nicht sicher. — B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.2-Dimethyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit Wasser im Rohr auf 180—200° (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1322). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 50°. K_{P12} : 158°. — Liefert beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge cis-Caronsäure und dl-trans-Caronsäure; mit der Kalilauge-Konzentration steigt die Ausbeute an trans-Caronsäure.

b) **l-trans-Caronsäure** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$. B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d- Δ^3 -Caren oder d- Δ^4 -Caren mit Chromschwefelsäure (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1929, 309, 910) oder von d- Δ^3 -Caren mit Permanganat in warmem Wasser oder in kaltem Aceton (SIMONSEN, *Soc.* 117, 577; ST., RAU, *Soc.* 123, 554). Neben anderen Produkten bei der Ozonspaltung von d-trans-Chrysanthemumsäure (S. 45) (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 206; vgl. YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys.-chem. Res.* 3, 211; C. 1926 I, 693) und von Chrysanthemumdicarbonsäure (S. 565) und deren Monomethylester (ST., RU., *Helv.* 7, 208, 209) in Chloroform. Aus 1.1-Dimethyl-3-propenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (S. 41) durch Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung und nachfolgende Oxydation mit Permanganat (ST., RU., *Helv.* 7, 211). — Krystalle (aus Äther). F: 210—211° (ST., RU.). $[\alpha]_D^{20} - 33,3^\circ$

(Methanol; $c = 1,0$) (ST., RU.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid das Anhydrid der cis-Caronsäure (Syst. Nr. 2476) (ST., RU., *Helv.* 7, 207).

Monomethylester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Ozonspaltung von d-trans-Chrysanthemumsäure-methylester in Chloroform (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 206). — Nicht rein erhalten. *F.*: ca. 89°.

Dimethylester $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der l-trans-Caronsäure und Methyljodid (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 207). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 37–38°. *Kp₂₅*: 93°. Ist in Benzol-Lösung linksdrehend.

c) **dl-trans-Caronsäure** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$ (H 730). *B.* Bei der Oxydation von (aus Isophoron erhältlichem) Dimethyl-diisopropyliden-dicyclopentanocyclobutan (E II 5, 404) mit Permanganat in siedender Natriumäthylat-Lösung (BAKER, *Soc.* 1926, 670). Bei der Ozonspaltung von dl-trans-Chrysanthemumsäure (S. 46) in Tetrachlorkohlenstoff (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). Entsteht nach INGOLD (*Soc.* 119, 954; vgl. a. *Soc.* 119, 319) in fast quantitativer Ausbeute beim Kochen von nicht näher beschriebener α -Chlor- oder α -Brom- β,β -dimethylglutarsäure mit starken Alkalien. Neben cis-Caronsäure beim Kochen von 1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan (S. 519) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge; die Ausbeute steigt mit der Konzentration der Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1322). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bei 40° (FARMER, INGOLD, THORPE, *Soc.* 121, 146) oder von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bei Zimmertemperatur (F., I., *Soc.* 117, 1372) mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung. — *F.*: 213° (BIRCH, GOUGH, KON; FARMER, INGOLD). — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure Terebinsäure (Syst. Nr. 2619) (F., I.).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 730). *Kp₇₆₂*: 244° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 144). *D₁₅²⁰*: 1,035; *D₁₅³⁰*: 1,015; *D₁₅³⁵*: 0,992; *D₁₅⁴⁰*: 0,973. Oberflächenspannung zwischen 12° (31,56) und 93,5° (23,15 dyn/cm): S., W.

4. Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. **Cyclohexan-dicarbonsäure - (1.1)** $C_8H_{12}O_4 = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C(CO_2H)_2$ (E I 316). Versuch zur Ermittlung der Konfiguration des Cyclohexanrings durch Vertauschung der Substituenten am C-Atom 1: WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2543. — *B.* Durch Hydrolyse des Dimethylesters (W., *Soc.* 1926, 2543) oder des Diäthylesters (VOGEL, *Soc.* 1929, 1491) mit methylalkoholischer bzw. alkoholischer Kalilauge. — Prismen (aus Benzol + Äther + Petroläther). Schmilzt entgegen den Angaben von INGOLD, THORPE (*Soc.* 115, 376; E I 316) bei 179,5° (Zers.) (V.), bei 176° (Zers.) (W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 25°: $3,14 \times 10^{-4}$ (durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt) (V.).

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch partielle Hydrolyse des Dimethylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 0° (WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2543). — Tafeln (aus Ligroin). *F.*: 75°.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2543). — Flüssigkeit. *Kp₁₄*: 119°.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Malonester mit 2 Atomen Natrium und mit 1 Mol 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (DOX, YODER, *Am. Soc.* 43, 1368). — *Kp₅*: 105–106° (D., Y.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 27°: GANE, INGOLD, *Soc.* 1926, 17. Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 105° 5.5-Pentamethylen-barbitursäure und Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid (D., Y.). Bei der analogen Reaktion mit Guanidincarbonat erhält man 5.5-Pentamethylen-barbitursäure-imid-(2) (D., Y.).

Monoamid, 1-Aminoformyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monohydrazid in kaltem Wasser und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak in Äther (WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2544). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 139°; *F.*: 149° (Zers.).

Methylester-amid $C_9H_{15}O_3N = C_6H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und wäßr. Ammoniak auf Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monomethylester (WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2544). Aus Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monoamid und Diazomethan in Äther (W.). — Prismen (aus Aceton). *F.*: 91,5°.

Diamid $C_8H_{14}O_2N_2 = C_6H_{10}(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Neben 5.5-Pentamethylen-barbitursäure beim Erhitzen von Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 105° (DOX, YODER, *Am. Soc.* 43, 1368). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 237°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Monohydrazid $C_6H_{14}O_2N_2 = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrazin auf Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monomethylester in Wasserstoff-Atmosphäre, anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2544). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 156° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Wasser und anschließend mit Ammoniak in Äther 1-Aminoformyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

2. **Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), Hexahydrophthalsäure** $C_6H_{12}O_4 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$

a) **cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), cis-Hexahydrophthalsäure** $C_6H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (*H* 730; *E* I 317). Zur Konfiguration vgl. VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 45, 294. — *B.* Durch Hydrierung von cis-1⁴-Tetrahydrophthalsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in sodaalkalischer Lösung (DIELS, ALDER, *A.* 460, 114). Bei der Einw. von Wasserstoff auf verdünnte wäßrige Lösungen von saurem Kaliumphthalat in Gegenwart von Platinschwarz; bildet sich daher bei EMK-Messungen mit der Wasserstoffelektrode in Lösungen von saurem Kaliumphthalat (DRAVES, TARTAR, *Am. Soc.* 47, 1229). Zur Bildung durch Hydrierung von Phthalsäureanhydrid (*E* I 317) vgl. AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* 25, 326; *C.* 1928 I, 335. — Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 76. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 19°: $4,57 \times 10^{-8}$, der 2. Stufe k_2 bei 18°: $1,74 \times 10^{-7}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 63). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 18°: K., W., *Helv.* 11, 67. — Das Silbersalz reagiert mit Jod beim Erwärmen auf 120—125° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 75).

Inakt. cis-Hexahydrophthalsäure-monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von Phthalsäure-monomethylester in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 45, 297). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F*: 68,5° bis 69°. — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in Alkohol in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge bei 39° und mit wäßr. Natronlauge bei 0° und 39°: V., P., *Bl.* [4] 45, 301. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff bei 39°: V., P.

Linksdrehender cis-Hexahydrophthalsäure-monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung von inakt. cis-Hexahydrophthalsäure-monomethylester mit Hilfe von Chinin in Alkohol (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 45, 297). — Krystalle (aus Äther). *F*: 48° bis 49°. $[\alpha]_{578}^c$: $-6,7^\circ$ (Alkohol; $c = 0,1$). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge inakt. cis-Hexahydrophthalsäure. — Chininsalz. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). *F*: 141,5° bis 142° (unkorr.). $[\alpha]_{578}^c$: $-136,5^\circ$ (Alkohol; $c = 0,1$).

cis-Hexahydrophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von cis-Hexahydrophthalsäure mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 444; HÜCKEL, GOTH, *B.* 58, 448). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{10} : 133° (v. AU., O.). $D_4^{15,6}$: 1,0598; $n_D^{15,6}$: 1,4551 (H., G.). $D_4^{18,9}$: 1,0595; $n_D^{18,9}$: 1,4530; $n_{D, 267,56}^{18,9}$: 1,4554; $n_D^{18,9}$: 1,4609; $n_D^{18,9}$: 1,4655 (v. AU., O., *B.* 57, 442). — Gibt bei der Einw. von feinverteilttem Kalium in siedendem absolutem Äther und Behandlung der entstandenen gelben Kaliumverbindung mit Schwefelsäure oder bei kurzem Erwärmen in Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat in Alkohol trans-Hexahydrophthalsäure-diäthylester; bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung erhält man trans-Hexahydrophthalsäure (HÜCKEL, GOTH, *B.* 58, 449).

Ein durch Hydrierung von Phthalsäure-diäthylester in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig erhaltenes Präparat ungewisser sterischer Zugehörigkeit lieferte bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol Hexahydro-o-xylylenglykol (*E* II 6, 752), Hexahydrophthalan (Syst. Nr. 2363) und (nicht näher definierte) Hexahydrophthalsäure (WIELAND, SCHLICHTING, v. LANGSDORFF, *H.* 161, 77). Bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in Äther entstanden das Lacton der 2-[α -Oxy-isopropyl]-hexahydrobenzoesäure (Syst. Nr. 2460) und 1.1.3.3-Tetramethyl-hexahydrophthalan (Syst. Nr. 2363) neben geringen Mengen 1.2-Bis-[α -oxy-isopropyl]-cyclohexan (W., SCH., v. L., *H.* 161, 76).

Inakt. cis-Hexahydrophthalsäure-monoamid $C_8H_{13}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von cis-Hexahydrophthalsäure mit 4 Tln. Acetylchlorid und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 45, 298). — Krystalle. — Liefert beim Erhitzen auf 190—200° cis-Hexahydrophthalimid. Läßt sich mit Hilfe von Chinin in Alkohol in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

Linksdrehendes cis-Hexahydrophthalsäure-monoamid $C_8H_{13}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung des inakt. Monoamids (s. o.) mit Hilfe von Chinin in Alkohol (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 45, 298). — Krystalle. *F*: ca. 165° (Zers.). $[\alpha]_{578}^c$: $-15,4^\circ$ (Alkohol; $c = 0,02$). —

Liefert beim Erhitzen auf 180—200° cis-Hexahydrophthalimid. — Chininsalz. Krystalle (aus Äther). F: 149—150° (Zers.). $[\alpha]_{D^{20}}^{25}$: —128° (Alkohol; c = 0,02).

cis(?) - Hexahydrophthalsäure - dihydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_{10}(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. B. Beim Erhitzen von Hexahydrophthalsäure-diäthylester ungewisser sterischer Zugehörigkeit (S. 521) mit Hydrazinhydrat in Alkohol im Rohr auf 120° (WIELAND, SCHLICHTING, v. LANGSDORFF, H. 161, 78). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). F: 245°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Abbau nach CURTIUS Hexahydro-o-phenylendiamin.

b) **Inakt. trans - Cyclohexan - dicarbonsäure - (1.2), dl - trans - Hexahydrophthalsäure** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 731). B. Bildung aus cis-Hexahydrophthalsäure-diäthylester s. S. 521 bei diesem. Bei der Oxydation von 1.3-Dioxo-dekalin (trans-Form; s. E II 7, 552) mit Permanganat in verd. Natronlauge (KON, QUDRAT-I-KHODA, Soc. 1926, 3073). — Darstellung durch Reduktion von 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure mit Natriumamalgam in Sodalösung (vgl. BAEYER, ASTIC, A. 258, 194, 214; H 731); DIELS, ALDER, B. 62, 560. — F: 215—216° (HÜCKEL, GOTH, B. 58, 449), 219—220° (D., A.), 222° (KON, QU.-I.-KH.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 929,2 kcal/Mol (HARTMAN, zit. in Landolt-Börnstein, E I, 875). Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle bei 21°: KUHN, WASSERMANN, Helv. 11, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 18°: $6,61 \times 10^{-5}$, der 2. Stufe k_2 bei 19°: $1,18 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., Helv. 11, 62). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 18°: K., W., Helv. 11, 66. — $Ag_2C_6H_{10}O_4$ (KON, QU.-I.-KH.). Reagiert mit Jod bei 70—75° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, A. 446, 75).

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 731). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge bei 39° oder mit wäßr. Natronlauge bei 0° und 39°: VAVON, PEIGNIER, Bl. [4] 45, 301. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 39°: V., P.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Kochen von trans-Hexahydrophthalsäure mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, OTTENS, B. 57, 438, 444). Bei kurzem Erwärmen von cis-Hexahydrophthalsäure-diäthylester mit wenig Natriumäthylat in Alkohol (HÜCKEL, GOTH, B. 58, 449). — Angenehm riechendes Öl. K_{p11} : 135° (v. AUWERS, OTTENS, B. 57, 438). $D_4^{15.1}$: 1,0471; $n_D^{15.8}$: 1,4522 (H., G.). $D_4^{14.8}$: 1,0446; $n_D^{14.8}$: 1,4498; $n_{D,50}^{14.8}$: 1,4525; $n_D^{14.8}$: 1,4577; $n_D^{14.8}$: 1,4625 (v. AU., O., B. 57, 442).

c) Substitutionsprodukte der Hexahydrophthalsäuren.

trans - 3.6-Dichlor - hexahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4Cl_2 = \begin{matrix} H_3C \cdot CHCl \cdot CH \cdot CO_2H \\ H_3C \cdot CHCl \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. B. Durch längeres Erhitzen von Norcantharidin (3.6-Oxido-hexahydrophthalsäure-anhydrid, Syst. Nr. 2761) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, B. 62, 556, 559). — Schwach sauer schmeckende Krystalle (aus Wasser). F: 111°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung trans-Hexahydrophthalsäure.

3.6-Dibrom-hexahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = \begin{matrix} H_3C \cdot CHBr \cdot CH \cdot CO_2H \\ H_3C \cdot CHBr \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) Höherschmelzende trans-Form (H 732). B. Durch längeres Erhitzen von 3.6-Oxido-hexahydrophthalsäure-anhydrid mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, B. 62, 556, 559). — Würfel (aus Wasser). F: 218—219° (Zers.).

b) Niedrigerschmelzende trans-Form. B. Durch längeres Erhitzen von 3.6-Oxido-hexahydrophthalsäure-anhydrid mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, B. 62, 556, 559). — Krystalle (aus Ligroin + Essigester). F: 177° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung trans-Hexahydrophthalsäure. Liefert beim Kochen mit 25%iger Kalilauge Cyclohexadien-(1.3).

3. Cyclohexan - dicarbonsäure - (1.3), Hexahydroisophthalsäure $C_8H_{12}O_4 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > CH_2$.

a) **cis - Cyclohexan - dicarbonsäure - (1.3), cis - Hexahydroisophthalsäure** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 732; E I 317). B. Neben geringen Mengen trans-Hexahydroisophthalsäure bei der Hydrierung von Isophthalsäure in Gegenwart von Platinosyd in Eisessig (KUHN, WASSERMANN, Helv. 11, 61). Bei der Hydrierung von Isophthalsäure in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, JAQUET, B. 51, 777; E I 317) erhält man bei rasch verlaufender Reaktion überwiegend cis-, bei langsam verlaufender Reaktion überwiegend trans-Hexahydroisophthalsäure (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, B. 55, 3986; vgl. WINDAUS, HÜCKEL, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1920, 183). — 1 Liter Wasser löst bei 25° 22,3 g (BÖESEKEN,

PEEK, R. 44, 848). Adsorption aus wäbr. Lösung an Tierkohle bei 22°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 76. Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 16°: $7,94 \times 10^{-5}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 64), bei 25°: $5,34 \times 10^{-5}$ (berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen) (B., P., R. 44, 849); der 2. Stufe k_2 bei 16°: $3,47 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W.). Dissoziationskonstanten in wäbr. Methanol bei 17°: K., W., *Helv.* 11, 68. — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod auf 90—145° in Gegenwart von Sand das Lacton der cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 2460) und cis-Hexahydroisophtalsäure-anhydrid (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, B. 55, 3987).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Angenehm riechendes Öl. K_{p11} : 142° (v. AUWERS, OTTENS, B. 57, 438, 442). $D_4^{14,1}$: 1,0505. $n_D^{14,1}$: 1,4518; $n_D^{14,1,56}$: 1,4541; $n_D^{14,1}$: 1,4597; $n_D^{14,1}$: 1,4643.

b) **Rechtsdrehende trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), d-trans-Hexahydroisophtalsäure** $C_6H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. B. Durch Spaltung von inakt. trans-Hexahydroisophtalsäure mit Hilfe von Strychnin in Alkohol; das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus (BÖESEKEN, PEEK, R. 44, 845). — Krystalle (aus Wasser). F: 134°. $[\alpha]_D^{25}$: +23,8° (Wasser; c = 4). 1 Liter Wasser löst bei 25° 43,10 g.

c) **Links-drehende trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), l-trans-Hexahydroisophtalsäure** $C_6H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 134° (BÖESEKEN, PEEK, R. 44, 846). $[\alpha]_D^{25}$: -23,2° (Wasser; c = 2).

d) **Inakt. trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), dl-trans-Hexahydroisophtalsäure** $C_6H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 733; E I 317). B. s. S. 522 bei cis-Hexahydroisophtalsäure. — 1 Liter Wasser löst bei 25° 13,26 g (BÖESEKEN, PEEK, R. 44, 847). Adsorption aus wäbr. Lösung an Tierkohle bei 21°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 76. Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 19°: $4,9 \times 10^{-5}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 63), bei 25°: $3,45 \times 10^{-5}$ (berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen) (B., P.); der 2. Stufe k_2 bei 19°: $1,86 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W.). Dissoziationskonstanten in wäbr. Methanol bei 19°: K., W., *Helv.* 11, 67. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in Alkohol in die opt.-akt. Komponenten spalten (B., P.).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Angenehm riechendes Öl. K_{p12} : 142° (v. AUWERS, OTTENS, B. 57, 438, 442). $D_4^{20,6}$: 1,0485. $n_D^{20,6}$: 1,4506; $n_D^{20,6,56}$: 1,4530; $n_D^{20,6}$: 1,4587.

e) Substitutionsprodukte der Hexahydroisophtalsäuren.

4 (oder 5)-Brom-cis-hexahydroisophtalsäure $C_6H_{11}O_4Br = H_2C \begin{array}{c} \text{CHBr} \cdot \text{CH}(CO_2H) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(CO_2H) \end{array} CH_2$ oder $BrHC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(CO_2H) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(CO_2H) \end{array} CH_2$. Diese Konstitution kommt der H 733 als 2-Brom-hexahydroisophtalsäure beschriebenen Verbindung zu; zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. FARMER, RICHARDSON, *Soc.* 1926, 2174; 1927, 60.

1.6-Dibrom-hexahydroisophtalsäure $C_6H_{10}O_4Br_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(CO_2H) \\ \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(CO_2H) \end{array} CH_2$ (H 733). Diese Konstitution kommt wahrscheinlich auch der H 733 als 4.5-Dibrom-trans-hexahydroisophtalsäure beschriebenen Verbindung zu; zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. FARMER, RICHARDSON, *Soc.* 1927, 60, 61.

4.5-Dibrom-cis-hexahydroisophtalsäure $C_6H_{10}O_4Br_2 = BrHC \begin{array}{c} \text{CHBr} \cdot \text{CH}(CO_2H) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(CO_2H) \end{array} CH_2$ (H 733). Diese Konstitution kommt wahrscheinlich auch der H 733 als 1.2-Dibrom-hexahydroisophtalsäure beschriebenen Verbindung zu; zur Konstitution der Ausgangsmaterialien vgl. FARMER, RICHARDSON, *Soc.* 1926, 2174; 1927, 60, 62.

4. Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), Hexahydroterephthalsäure $C_6H_{12}O_4 = HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} CH \cdot CO_2H$.

a) **cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), cis-Hexahydroterephthalsäure** $C_6H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 733; E I 317). Zur Konfiguration vgl. MALACHOWSKI, JANKIEWICZÓWNA, B. 67 [1934], 1783; MILLS, KEATS, *Soc.* 1935, 1373. — F: 170—171° (MA., J.). Adsorption aus wäbr. Lösung an Tierkohle bei 22°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 20°: $3,63 \times 10^{-5}$, der 2. Stufe k_2 bei 19°: $1,62 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 65, 66). Dissoziationskonstanten in wäbr. Methanol bei 19°: K., W., *Helv.* 11, 69.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Angenehm riechendes Öl. Kp_{13} : 151° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 442). $D_4^{20,6}$: 1,0516; $D_4^{26,7}$: 1,0132. $n_D^{20,6}$: 1,4498; $n_D^{20,6}$: 1,4522; $n_D^{30,6}$: 1,4577; $n_D^{30,6}$: 1,4624; $n_D^{66,7}$: 1,4325; $n_D^{66,7}$: 1,4347; $n_D^{66,7}$: 1,4401.

b) **trans-Cyclohexan-dicarbonensäure-(1.4), trans-Hexahydroterephthalsäure** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 734; E I 317). Zur Konfiguration vgl. MALACHOWSKI, JANKIEWICZÓWNA, *B.* 67 [1934], 1783; MILLS, KEATS, *Soc.* 1935, 1373. — F: 312—313° (M., J.). Adsorption aus wäbr. Lösung an Tierkohle bei 19°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 16°: $6,61 \times 10^{-6}$, der 2. Stufe k_2 bei 19°: $3,80 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 65). Dissoziationskonstanten in wäbr. Methanol bei 18°: K., W., *Helv.* 11, 69).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln. F: 43—44° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 442, 444). $D_4^{24,4}$: 1,0105. $n_D^{24,4}$: 1,4316; $n_D^{24,4}$: 1,4337; $n_D^{24,4}$: 1,4390.

5. **Cyclopentylmalonsäure** $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 737). *B.* Beim Kochen von Cyclopentylcyanessigsäure-äthylester mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, *Soc.* 1928, 2022). — Tafeln (aus Chloroform). F: 165° (Zers.).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_9 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 737). Kp_2 : 115—117° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). D_4^{20} : 1,0325. n_D^{20} : 1,4440.

Äthylester-nitril, Cyclopentylcyanessigsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_9 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben geringen Mengen anderer Produkte bei der Reduktion von Cyclopentyliden-cyanessigsäure-äthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* 1928, 2021, 2029). — Kp_{13} : 129°. $D_4^{17,7}$: 1,0263; $D_4^{19,2}$: 1,0242; $D_4^{21,0}$: 0,9936; $D_4^{23,2}$: 0,9714. Oberflächenspannung bei 17,7°: 34,99; bei 61,2°: 30,87; bei 86,4°: 28,58 dyn/cm. $n_D^{19,2}$: 1,4536.

6. **Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 1-Carboxy-cyclopentyl-essigsäure** $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle \begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1-Tetramethylen-cyclohexandion-(3.5) mit Permanganat in wäbr. Sodalösung bei Zimmertemperatur (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1208), von 1.1-Tetramethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) mit siedender verdünnter Salpetersäure (INGOLD, LANFAR, THORPE, *Soc.* 123, 3151) und von β -Tetramethylen-butyrolacton mit verd. Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (SIRCAR, *Soc.* 1928, 902). Durch Einw. von Kaliumcyanid auf Cyclopentyliden-malonsäure-diäthylester oder Cyclopentyliden-cyanessigsäure-äthylester in wäbr. Alkohol und Hydrolyse der entstandenen Nitrile mit siedender 77%iger Schwefelsäure (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2733) oder konz. Salzsäure (VOGEL, *Soc.* 1928, 2022; BARDHAN, *Soc.* 1928, 2600). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus konz. Salzsäure). F: 160° (V.), 158—159° (S.), 156,5° (N., TH.). Schwer löslich in konz. Salzsäure (V.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid das Anhydrid (V.; B.).

Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[essigsäure-(1)-methylester] $C_9H_{14}O_4 = C_6H_9(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-anhydrid mit Methanol (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2600). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°.

Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_9(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure in Benzol (VOGEL, *Soc.* 1928, 2022). — Kp_{13} : 129°. $D_4^{20,2}$: 1,0412. $n_D^{20,2}$: 1,4477.

Cyclopentan-[carbonsäure-(1)-chlorid]-[essigsäure-(1)-methylester] $C_9H_{13}O_3Cl = C_6H_9(COCl) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[essigsäure-(1)-methylester] mit Thionylchlorid auf 50—60° (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2600). — Öl. Kp_{16} : 132°. — Liefert bei der Einw. von Methylzinkjodid in kaltem Benzol und Hydrolyse des erhaltenen Esters mit siedender alkoholischer Kalilauge 1-Acetyl-cyclopentan-essigsäure-(1).

7. **Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), 2-Carboxy-cyclopentyl-essigsäure** $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(CO_2H) \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 18-stdg. Kochen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(2)-diäthylester (Syst. Nr. 1005) mit konz. Salzsäure (SIRCAR, *Soc.* 1927, 1255). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 158°.

8. **1.1 - Dimethyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (2.4), Norpinsäure** $C_8H_{12}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH(CO_2H) \\ \diagdown CH(CO_2H) \end{array} C(CH_3)_2$

a) **Höberschmelzende Form, cis - Norpinsäure** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ (H 738; E I 318). B. Durch Oxydation von Verbenen mit alkal. Permanganat-Lösung (BLUMANN, ZEITSCHSEL, B. 54, 892). — F: 175,5—176,5°.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 738). $K_{p_{30}}$: 147—149° (ÖSTLING, Öf. F. 57, Nr. 7, S. 8; C. 1921 III, 105). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei ca. 140° 1.1-Dimethyl-2.4-bis-oxymethyl-cyclobutan (E II 6, 752).

b) **Niedrigerschmelzende Form, trans - Norpinsäure** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ (H 738). B. Durch Erhitzen von 2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) auf 200—205° (KEER, Am. Soc. 51, 619). — Erweicht bei 138° und schmilzt bei 146°.

9. **3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_8H_{12}O_4 =$
 $\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ CH_3 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \end{array}$

a) cis-Form. B. Neben der trans-Form beim Erhitzen von 3.4-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) auf 180°; Trennung erfolgt durch Destillation im Vakuum oder durch Erwärmen des Gemisches mit Acetylchlorid auf 50°, wobei die cis-Form in das Anhydrid übergeht (VOGEL, Soc. 1927, 1992). — Krystalle (aus Wasser). F: 87—88°. Im Vakuum unter teilweiser Umwandlung in das Anhydrid destillierbar.

b) trans-Form. B. s. bei der cis-Form. — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 200,5° bis 201,5° (VOGEL, Soc. 1927, 1992). Ist in Äther etwas schwerer löslich als die cis-Form. — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid das Anhydrid der cis-Form.

10. **1 - Methyl - 1 - äthyl - cyclopropan - dicarbonsäure - (2.3)** $C_8H_{12}O_4 =$
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \begin{array}{c} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{array} \\ \diagup C_2H_5 \end{array}$

a) cis-Form. B. Neben der trans-Form beim Kochen des durch Bromierung von β -Methyl- β -äthyl-glutarsäure als Nebenprodukt erhaltenen α -Brom- β -methyl- β -äthyl-glutarsäure-mono-äthylesters mit ca. 55%iger Kalilauge (SINGH, THORPE, Soc. 123, 117, 121). Beim Erhitzen der trans-Form (s. u.) mit Acetanhydrid im Rohr und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit Wasser (S., TH., Soc. 123, 121). — Krystalle (aus Chloroform). F: 180° (Zers.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und Behandeln des nicht näher beschriebenen Anhydrids mit Anilin in Benzol in das Monoanilid über.

b) trans-Form. B. s. bei der cis-Form. Entsteht ferner in geringer Menge beim Kochen von 2-Äthoxy-1-methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) mit Jodwasserstoffsäure (SINGH, THORPE, Soc. 123, 119). — Krystalle (aus Essigester). F: 221°. — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid in das Anhydrid der cis-Form über. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 200° das entsprechende Dianilid. — $Ag_2C_8H_{10}O_4$. Pulver.

11. **1.1 - Dimethyl - cyclopropan - carbonsäure - (2) - essigsäure - (3), cis-Homocaronsäure** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup CH \cdot CH_3 \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konstitution vgl. SIMONSEN,

RAU, Soc. 123, 553; HARIHARAN, MENON, S., Soc. 1928, 432. — B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-2³-Caren (E II 5, 94) mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° (SIMONSEN, RAU, Soc. 123, 556). In quantitativer Ausbeute bei der Einw. von alkal. Natriumhypobromit-Lösung auf cis-1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) unter Kühlung (S., R., Soc. 123, 559). — Nadeln (aus Wasser). F: 136—137°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Toluol, schwer in Chloroform und Benzol. — Entfärbt Permanganat in soda-alkalischer Lösung in der Kälte rasch (S., R., Soc. 123, 556). Reagiert mit Bromwasserstoffsäure bei 100° unter Bildung einer zähflüssigen Säure, deren Bariumsalz leicht löslich ist (S., R., Soc. 123, 553). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad ein zähflüssiges, in kalten Alkalien unlösliches Anhydrid, das beim Kochen mit Wasser wieder cis-Homocaronsäure liefert (S., R., Soc. 123, 556). — $Ag_2C_8H_{10}O_4$. Käsiger Niederschlag (S., R., Soc. 123, 556).

5. Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. **Cycloheptan - dicarbonsäure - (1.1), Hexamethylenmalonsäure** $C_9H_{14}O_4 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown \end{array}$. B. Neben α,α -Hexamethylen-korksäure bei der Oxydation von 1.1-Hexamethylen-cyclooctanon-(2) mit Salpetersäure (D: 1,40) bei 100° (GODCHOT, CAUQUIL, C. r. 186, 768). — Öl. — $Ag_2C_9H_{12}O_4$.

2. **Cyclohexylmalonsäure** $C_9H_{14}O_4 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 739). B.

Durch Verseifung des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge auf dem Dampfbad (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). Beim Kochen von Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (VOGEL, *Soc.* 1928, 2023). — Tafeln (aus Aceton + Chloroform). F: 183—184° (H., A.), 178° (Zers.) (V.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. In geringer Menge beim Kochen von Malonsäure-dimethylester mit Bromcyclohexan in Natriumäthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1566). — Kp_6 : 121—122°. D_4^{25} : 1,0737. — Liefert beim Schütteln mit konz. Ammoniak Cyclohexylmalonsäure-diamid und geringe Mengen Cyclohexylmalonsäure-imid (?) (Syst. Nr. 3202).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 739). Zur Bildung aus Bromcyclohexan und Natriummalonester (HOPE, PERKIN, *Soc.* 95, 1363; H 739) vgl. HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390. — Kp_4 : 122—123°; D_4^{25} : 1,0228; n_D^{25} : 1,4478 (H., A.). — Liefert bei längerer Einw. von konz. Ammoniak nur sehr geringe Mengen Cyclohexylmalonsäure-diamid (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1567).

Monoamid, Cyclohexylmalonamidsäure $C_9H_{15}O_3N = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Erwärmen von Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester mit 20%iger Natronlauge (ROBINSON, *Soc.* 125, 227). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 184°. — Wird bei 4-stdg. Erhitzen mit alkoholisch-wässriger Kalilauge nicht verändert.

Diamid, Cyclohexylmalonamid $C_9H_{15}O_2N_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. B. Beim Schütteln von Cyclohexylmalonsäure-dimethylester mit konz. Ammoniak (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1566). — Krystalle (aus Alkohol). F: 305°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Äthylester-nitril, Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_{11} \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 739). B. Zur Bildung aus Cyanessigestern und Jodcyclohexan (H 739) vgl. ROBINSON, *Soc.* 125, 227. Entsteht auch bei der Reduktion von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* 1928, 2023, 2029). — Kp_{14} : 145° (V.). $D_4^{18.5}$: 1,0221; $D_4^{21.2}$: 0,9901; $D_4^{25.4}$: 0,9890 (V.). Oberflächenspannung bei 17,3°: 35,84; bei 61,8°: 31,60; bei 85,6°: 29,36 dyn/cm (V.). $n_D^{18.5}$: 1,4612 (V.).

3. **Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 1-Carboxy-cyclohexyl-essigsäure, α,α -Pentamethylen-bernsteinsäure** $C_9H_{14}O_4 =$

$H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H \\ \text{CO}_2H \end{smallmatrix}$. B. Durch Oxydation von 1.1-Pentamethylen-cyclobutanon-(3) (E II 7, 67) mit heißer Salpetersäure (D: 1,2) (KON, *Soc.* 121, 521). Bei der Einw. von Natriumhypobromit oder Natriumhypochlorit auf 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) in kalter alkalischer Lösung (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 871; ROTHSTEIN, TH., *Soc.* 1926, 2016). Bei der Oxydation von 1.1-Pentamethylen-cyclohexandion-(3.5) mit alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur (NORRIS, TH., *Soc.* 119, 1206). Bei der Oxydation von β,β -Pentamethylen-butylolacton mit Kaliumdichromat und 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SIRCAR, *Soc.* 1928, 902; WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3985) oder mit alkal. Permanganat-Lösung (W., KL., RE.). Durch Behandlung von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Kaliumcyanid in Alkohol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 2754; VOGEL, *Soc.* 1928, 2024) oder besser mit 75%iger Schwefelsäure (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* 1926, 2015). Durch Kochen von 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1)-äthylester mit 4 Tln. 25%iger Salzsäure (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1834). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1-Aminoformyl-cyclohexan-cyanessigsäure-(1) auf 70—85° (D., H., TH., *Soc.* 125, 1837).

Prismen oder Nadeln (aus Wasser oder verd. Salzsäure), Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 134° (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1206; ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* 1926, 2015; VOGEL, *Soc.* 1928, 2024), 131° (unkorr.) (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3985). Schwer löslich in konz. Salzsäure (V.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck (R., TH.) oder beim Kochen mit Acetylchlorid (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1206; V.) in das Anhydrid (Syst. Nr. 2476) über. — $Ag_2C_9H_{12}O_4$. Farblos (N., TH.).

1-Carboxy-cyclohexyl-essigsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-anhydrid (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* 1926, 2015). — Kp_{11} : 175—180°. — Gibt bei der Umsetzung mit Thionylchlorid und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Methylzinkjodid in Benzol 1-Acetyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester.

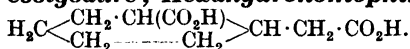
1-Carboxy-cyclohexyl-essigsäure-amid $C_9H_{15}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Erhitzen von 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure

auf 80—84° (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1837). — Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 175°. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge oder salpetriger Säure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1).

Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diamid, 1-Aminoformyl-cyclohexylacetamid $C_9H_{16}O_2N_2 = C_6H_{10}(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Aufbewahren von 1-Cyan-cyclohexyl-acetonitril mit konz. Schwefelsäure (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1837). — Schuppen (aus Alkohol). F: 201°. — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1).

Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-dinitril, 1-Cyan-cyclohexylacetonnitril $C_9H_{12}N_2 = C_6H_{10}(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Erwärmen von 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure auf 80—84° (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1837). Beim Eindampfen von 1-Cyan-cyclohexylcyanessigsäure-äthylester mit 0,9 Mol wäbrig-alkoholischer Natronlauge (D., H., TH., *Soc.* 125, 1835). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 84,5°. Löslich in Äther. — Liefert beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diamid.

4. Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), 2-Carboxy-cyclohexyl-essigsäure, Hexahydrohomophthalsäure $C_9H_{14}O_4 =$



a) **cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), cis-Hexahydrohomophthalsäure** $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Neben cis-β-Hydrindanon bei der Oxydation eines Gemisches der beiden stereoisomeren cis-β-Hydrindanole (E II 6, 63) mit Chromtrioxyd in Eisessig (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* 451, 159). Bei der Oxydation von 1.3-Dioxo-dekalin (trans-Form; s. E II 7, 552) mit Natriumhypobromit-Lösung (KON, QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* 1926, 3072; vgl. dagegen CHUANG, TIEN, *B.* 69 [1936], 26). Neben trans-Hexahydrohomophthalsäure bei der Hydrierung von Homophthalsäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig; Trennung der Isomeren erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser (WINDAUS, HÜCKEL, REVEREY, *B.* 56, 93; vgl. W., H., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1920, 183). — Krystalle (aus Wasser). F: 146° (HÜCKEL, FRIEDRICH; WINDAUS, H., REVEREY), 146—147° (KON, QUDRAT-I-KHUDA). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in kaltem Wasser (W., H., R.). — Lagert sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° in trans-Hexahydrohomophthalsäure um (W., H., R.). Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid (K., QU.-I.-KH.) oder Acetanhydrid cis-Hexahydrohomophthalsäure-anhydrid (H., F.; W., H., R.). Das Silbersalz liefert beim Erwärmen mit Jod in Gegenwart von Sand auf 70—100° cis-Hexahydrophthalid (WINDAUS, KLÄNHARDT, *R.*, *B.* 55, 3985). — $\text{Ag}_2C_9H_{12}O_4$ (K., QU.-I.-KH.).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{10}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$. Angenehm riechendes Öl. Kp: 273° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 442, 445). D_4^{21} : 1,0394. n_D^{21} : 1,4513; $n_D^{21,56}$: 1,4536; n_D^{21} : 1,4591; n_D^{17} : 1,4639.

b) **trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), trans-Hexahydrohomophthalsäure** $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Bei der Oxydation von di-trans-β-Hydrindanon mit alkal. Permanganat-Lösung unter Eiskühlung (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* 451, 159). Bei der Oxydation von trans-1.3-Dioxo-dekalin mit Natriumhypobromit-Lösung (CHUANG, TIEN, *B.* 69 [1936], 28). Beim Erhitzen von Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2) auf 190—200° (HELPER, *Helv.* 9, 817). Durch Erhitzen von cis-Hexahydrohomophthalsäure mit konz. Salzsäure auf 200° (WINDAUS, HÜCKEL, REVEREY, *B.* 56, 93). Neben cis-Hexahydrohomophthalsäure bei der Hydrierung von Homophthalsäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig; Trennung der Isomeren erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser (W., H., R.). — Krystalle (aus Wasser). F: 160—162° (THAKUR, *Soc.* 1933, 1488), 158° (CH., T.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid trans-Hexahydrohomophthalsäure-anhydrid (W., H., R.; CH., T.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{10}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Flüssigkeit. Kp₁₆: 140—141° (HELPER, *Helv.* 9, 817).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{10}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$. Angenehm riechendes Öl. Kp: 275° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 442, 445). D_4^{21} : 1,0369. n_D^{21} : 1,4504; $n_D^{21,56}$: 1,4528; n_D^{21} : 1,4583; n_D^{17} : 1,4628.

5. Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) $C_9H_{14}O_4 =$
$$H_2C \cdot CH_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} C(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$$
 (E I 319). B.

Durch Oxydation von 1.1-Tetramethylen-cyclohexandion-(3.5) mit Natriumhypobromit-Lösung bei 0° (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1208). Beim Kochen von 1.1-Tetramethylen-cyclopentanon-(4).

carbonsäure-(2) mit verd. Salpetersäure (INGOLD, LANFAR, THORPE, *Soc.* 123, 3151). Bei der Oxydation von β,β -Tetramethylen- δ -valerolacton mit Chromsäure (SIRCAR, *Soc.* 1928, 902). Durch Hydrolyse von $[\alpha$ -Cyan-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)]-imid (Syst. Nr. 3367) oder von $[\alpha$ -Carbäthoxy- α' -cyan-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)]-imid (Syst. Nr. 3369) mit 70%iger Schwefelsäure (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2447; KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2733). — F: 178—179° (N., TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,68 \times 10^{-4}$; der 2. Stufe k_2 bei 25°: $2,63 \times 10^{-7}$ (potentiometrisch bestimmt) (GANE, INGOLD, *Soc.* 1928, 2268); der 1. Stufe k_1 bei 25°: $1,73 \times 10^{-4}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (SPIERS, THORPE, *Soc.* 127, 544). — Das Calciumsalz und das Bariumsalz liefern bei der trockenen Destillation im Stickstoffstrom Methylencyclopentan, Δ^1 -Cyclopentenyl-aceton, Cyclopentylidenaceton, Aceton, wenig Cyclopentanon und eine Verbindung $C_{16}H_{22}O$ (K_{P11}: 140—142°) (KON, *Soc.* 119, 822; DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* 1929, 578). Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) liefert bei der Oxydation mit Permanganat in heißer neutraler Lösung Carboxymethanthriessigsäure (INGOLD, POWELL, *Soc.* 119, 1873). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid und etwas mehr als 2 Mol Brom auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsgemisches in Ameisensäure Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1), beim Eintragen in absol. Alkohol Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1585). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Jod und Sand auf 100—150° β,β -Tetramethylen-butyrolacton (SIRCAR, *Soc.* 1928, 902).

Monomethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_8(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. Nr. 2476) mit Methanol (QUDRAT-I-KHODA, *Soc.* 1929, 720). — Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Thionylchlorid und Methylzinkjodid 1-Acetonyl-cyclopentan-essigsäure-(1)-methylester. — $AgC_{10}H_{16}O_4$.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_8(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Öl. K_{P15}: 162° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1502). — Liefert bei der Einw. von Oxalsäure-dimethylester in Gegenwart von Natriummethylat bei 120—140° 1.1-Tetramethylen-cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_8(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Flüssigkeit. K_{P16}: 157—158° (KON, *Soc.* 121, 525). — Liefert bei der Einw. von Kalium in Xylol bei Raumtemperatur Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) und den (nicht näher beschriebenen) Monoäthylester, 1.1-Tetramethylen-cyclopentandion-(3.4) und ein Oxyketon $C_6H_{14}O_2$ [vielleicht 1.1-Tetramethylen-cyclopentanol-(4)-on-(3)], dessen Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_2N_3$ bei 183—184° schmilzt.

α -Brom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)- α' -äthylester, 2-Carbäthoxymethyl-cyclopentyl-bromessigsäure $C_{11}H_{17}O_4Br = C_6H_8 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. B. Neben dem Diäthylester (s. u.) beim Erwärmen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Phosphorpentabromid und ca. 1,1 Mol Brom auf dem Wasserbad und nachfolgenden Eintragen in absol. Alkohol (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1586). — Nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Kochen mit Soda-lösung β,β -Tetramethylen-butyrolacton- γ -carbonsäure
$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH(CO_2H) \cdot O \\ CH_2 \text{ — } CO \end{array} \quad (\text{Syst. Nr. 2619});$$
 beim Erhitzen mit ca. 55%iger wäßriger Kalilauge auf 150° entstehen außerdem cis- und trans-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3).

α -Brom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester, 2-Carbäthoxymethyl-cyclopentyl-bromessigsäure-äthylester $C_{13}H_{21}O_4Br = C_6H_8 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben α -Brom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)- α' -äthylester beim Erwärmen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Phosphorpentabromid und ca. 1,1 Mol Brom auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsgemisches in absol. Alkohol (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1586). — K_{P12}: 192°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge cis- und trans-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und β,β -Tetramethylen-butyrolacton- γ -carbonsäure (Syst. Nr. 2619).

α,α' -Dibrom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1), Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1) $C_6H_8O_4Br_2 = C_6H_8(CHBr \cdot CO_2H)_2$. B. Beim Erwärmen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) mit Phosphorpentabromid und etwas mehr als 2 Mol Brom und Eintragen des entstandenen Bromids in Ameisensäure (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1585). — Prismen (aus Ameisensäure). F: 177°.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4Br_2 = C_6H_8(CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Einw. von Phosphor-pentabromid und etwas mehr als 2 Mol Brom auf Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsprodukts in absol. Alkohol (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1585). — Zähes Öl. K_{P30}: 211—212° (B., TH.). — Liefert bei der Destillation ein Gemisch von cis- und trans- α -Brom- β,β -tetramethylen-butyrolacton- γ -carbonsäure-äthylester und Äthylbromid (B., TH.). Gibt beim Kochen mit starker methylalkoholischer Kalilauge cis-1.1-Tetramethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 1133) und ein Gemisch aus cis- und trans-2-Methoxy-1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3); beim Erhitzen mit 64%iger

wäßriger Kalilauge auf 150° entsteht hauptsächlich Cyclopentan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (LANFEAR, THORPE, *Soc.* 128, 1685, 1686, 1688). Liefert beim Behandeln mit Malonester und Natriumäthylat-Lösung je nach den Bedingungen 1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbon-säure-(2.3)-malonsäure-(2)-tetraäthylester (Formel I; Syst. Nr. 1023) oder die Natriumverbindung des 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (Formel II; Syst. Nr. 1369) (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* 128, 3142, 3147).



6. **1.2-Dimethyl-cyclopentan-dicarbon-säure-(1.3), Santensäure, π -Norcamphersäure** $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 739; E I 319). B. Durch Oxydation von Santenonchinon (E II 7, 548) mit 2%iger Permanganat-Lösung (PALMÉN, *Finska Kemistsamf. Medd.* 36, 11; C. 1927 II, 1691).

1.2-Dimethyl-3-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(1), Santennitrilsäure $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{NC} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von Santenon mit Isoamylnitrit und Natriumamid in Benzin (PALMÉN, *Finska Kemistsamf. Medd.* 36, 15; C. 1927 II, 1691). — Ist nicht näher beschrieben.

7. **1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbon-säure-(2.4), Apofenchocamphersäure** $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Apofenchocamphersäure (E I 319). B. Neben der trans-Form durch Kochen von Propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester (E II 2, 701) mit Isobutylendibromid in Gegenwart von Natriumpulver in Toluol, Verseifen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen auf 220—230° (SHORT, *Soc.* 1927, 962). Bei der Oxydation von Camphenilen (E II 5, 82) mit alkal. Permanganat-Lösung (NAMETKIN, ALEXANDROWA, A. 467, 199; *Ж.* 60, 1542). — Läßt sich durch Erhitzen der nicht näher beschriebenen Ester mit geringen Mengen Natriummethylat in die trans-Form umwandeln (KOMPPA, ROSCHIER, A. 470, 137 Anm. 1). — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag (K., R., A. 470, 147). Schwer löslich in heißem Wasser. — Das Silbersalz und das Bleisalz sind schwer löslich (K., R.).

b) Höherschmelzende Form, trans-Apofenchocamphersäure (E I 319). B. s. bei der cis-Form (vgl. SHORT, *Soc.* 1927, 962; KOMPPA, ROSCHIER, A. 470, 137 Anm. 1).

8. **1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbon-säure-(2.5), Apocamphersäure** $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$. cis-Form (H 741; E I 320). B. Durch Oxydation von dl- α -Fenchocamphoron (E II 7, 71) mit alkal. Permanganat-Lösung (NAMETKIN, ALEXANDROWA, A. 467, 197; *Ж.* 57, 397; 60, 1541).

9. **1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(4), Pinsäure** $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Inaktive Form (H 743; E I 320). Bei der trockenen Destillation des Bleisalzes entsteht ein Keton $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (Kp_{25} : 93—95°; D_4^{15} : 0,9448; n_D^{15} : 1,4755), dessen Semicarbazon bei 160° schmilzt (ÖSTLING, *Öf. Fi.* 57, Abt. A, Nr. 23, S. 13; C. 1921 III, 106).

Dimethylester $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ (E I 320). Kp_{11} : 125,4° bis 126,2° (ÖSTLING, C. 1921 I, 619; *Chem. Abstr.* 15 [1921], 2791). D_4^{14} : 1,0560. n_D^{15} : 1,4472; $\text{n}_D^{15,5}$: 1,4500; $\text{n}_D^{15,5}$: 1,4555; $\text{n}_D^{15,5}$: 1,4602.

Diäthylester $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 743). Kp_7 : 136—136,5°; Kp_{14} : 145—146° (ÖSTLING, C. 1921 I, 619; *Chem. Abstr.* 15 [1921], 2791). D_4^{14} : 1,0174. $\text{n}_D^{15,5}$: 1,4455; $\text{n}_D^{15,5}$: 1,4487; $\text{n}_D^{15,5}$: 1,4537; $\text{n}_D^{15,5}$: 1,4587. — Gibt bei Reduktion mit Natrium und Alkohol bei ca. 140° und Kochen der mit Wasser verdünnten Reaktions-Lösung 1.1-Dimethyl-2-oxymethyl-4-[β -oxy-äthyl]-cyclobutan (E I 6, 372) (ÖSTLING, *Soc.* 101 [1912], 475; *Öf. Fi.* 57, Abt. A, Nr. 7, S. 10; C. 1921 III, 105). Bei der Kondensation durch Einw. von Natrium entstehen keine definierten Produkte (Ö., *Öf. Fi.* 57, Abt. A, Nr. 23, S. 11; C. 1921 III, 106.)

10. **1-Isopropyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(1), α -Tanacetogendicarbonsäure, α -Thujadicarbonsäure, „Tanacetondicarbonsäure“**

$C_9H_{14}O_4 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \\ | \quad \diagup \\ H_2C \quad C \\ | \quad \diagdown \\ CH(CH_3)_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH(CH_3)_2 \end{array}$ (H 743; E I 320). Zur Konfiguration vgl. TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28 [1928], Nr. 8, S. 5. — B. Neben anderen Produkten bei der Ozonspaltung von Sabinol (E II 6, 103) in Eisessig (HASSELSTRÖM, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 5, S. 8; C. 1927 II, 2295). — Geht beim Auflösen in Acetylchlorid in das Anhydrid über (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 13; C. 1928 II, 38).

β -Tanacetogendicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ s. E II 2, 667.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot C_3H_5(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 320). Geht bei längerem Kochen, nachfolgender Destillation und Verseifung mit kalter Natronlauge in β -Tanacetogendicarbonsäure (E II 2, 667) über (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 22; C. 1928 II, 39).

11. **3-Isopropyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2) oder 3-Isopropyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4)** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot HC \begin{array}{c} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$ oder

$(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$. B. Bei der Oxydation von β -Isopropyl- γ -acetonylbutyrolacton mit eiskalter Natriumhypobromit-Lösung (HENRY, PAGET, *Soc. 1928*, 77). — Krystalle (aus Benzol). F: 138°. $[\alpha]_D^{20} + 16,0^\circ$ (Natronlauge; c = 4,2). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Wasser bei 0° linksdrehende Isopropylbernsteinsäure. Addiert kein Brom. — $Ag_2C_9H_{12}O_4$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_4H_9(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. $Kp_{17} 168-170^\circ$ (HENRY, PAGET, *Soc. 1928*, 78). $D_4^{20} 1,0046$. $n_D^{20} 1,4530$. $[\alpha]_D^{20} + 18,1^\circ$ (Alkohol; c = 7). — Addiert kein Brom.

12. **1.1-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-[β -propionsäure-(3)], β -[2.2-Dimethyl-3-dipropoxy-cyclopropyl]-propionsäure** $C_9H_{14}O_4 =$

$(CH_3)_2C \begin{array}{c} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$. Rechtsdrehende Form. B. Bei der Oxydation von opt.-akt. 1.1-Dimethyl-3-[γ -oxo-butyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit kalter alkalischer Natriumhypobromit-Lösung (SIMONSEN, *Soc. 121*, 2297). — Tafeln (aus Wasser). F: 104–105°. $[\alpha]_D^{20} + 33,5^\circ$ (Chloroform; c = 1). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° γ , γ -Dimethyl-butyrolacton- β -[β -propionsäure] (Homoterpenylsäure, Syst. Nr. 2619). — Kupfersalz. Schwer löslich.

13. **1.1-Dimethyl-cyclopropan-diessigsäure-(2.3)** $C_9H_{14}O_4 =$

$(CH_3)_2C \begin{array}{c} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$. B. Bei der Oxydation von 1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-essigsäure-(2) mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung in der Kälte (SEMMLER, v. SCHILLER, B. 60, 1600). — Krystalle (aus Wasser). F: 112–113°. — Gibt ein hellblaues Kupfersalz und ein schwer lösliches Silbersalz.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_5(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SEMMLER, v. SCHILLER, B. 60, 1601). — $Kp_{13} 145-150^\circ$. $D^{20} 1,076$. $n_D 1,4571$.

14. **1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)** $C_9H_{14}O_4 = (C_2H_5)_2C \begin{array}{c} CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$

a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form. B. Neben der trans-Form beim Erhitzen von α -Brom- β , β -diäthyl-glutarsäure-monoäthylester (als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von α , α' -Dibrom- β , β -diäthyl-glutarsäurediäthylester durch Bromierung) mit konz. Kalilauge auf 150° (DESHAPANDE, THORPE, *Soc. 121*, 1433, 1437) und beim Kochen des Dinitrils (S. 531) mit alkoh. Kalilauge (BIRCH, TH., *Soc. 121*, 1826). Das leicht verseifbare Anhydrid entsteht in schlechter Ausbeute bei 6-stdg. Erhitzen der trans-Form mit Acetanhydrid auf 250° (D., TH., *Soc. 121*, 1434, 1437). — Prismen (aus Aceton + Petroläther). F: 170° (Zers.) (D., TH.). Sublimiert beim Erhitzen unter vermindertem Druck teilweise (D., TH.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform (D., TH.). — Beständig gegen heiße konzentrierte Säuren (D., TH.). Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Anhydrid (D., TH.). Geht bei Einw. von Acetylchlorid in die trans-Form über (D., TH.).

b) Höhererschmelzende Form, trans-Form. B. s. bei der cis-Form. — Prismen (aus Wasser). F: 241° (BIRCH, THORPE, *Soc. 121*, 1826), 240° (DESHAPANDE, THORPE, *Soc. 121*, 1434). Sublimierbar (D., TH.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform; löst sich langsam in verd. Sodalösung (D., TH.). — Beständig

gegen heiße konzentrierte Säuren (D., Th.). Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 250° geringe Mengen cis-3.3-Diäthyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)-anhydrid (D., Th.).

1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(2.3)-dinitril, 1.1-Diäthyl-2.3-dicyan-cyclopropan

$C_9H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2C \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CN} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 1.1-Diäthyl-2.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Wasser im Rohr auf 180° (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1826). — Hellgelbes Öl. Kp_{22} : 184°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wenig cis- und viel trans-1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbon-säure-(2.3).

15. **Caryophyllensäure** $C_9H_{14}O_4$, Formel I oder II (E I 321). Das früher als Caryophyllensäure bezeichnete Säuregemisch entsteht auch bei Spaltung von γ -Caryophyllen-ozonid



(E II 5, 355) mit Wasserdampf und mehrtägigem Erwärmen der nicht flüchtigen Anteile mit 27%iger Salpetersäure auf ca. 90° (DEUSSEN, HACKER, *J. pr.* [2] 122, 273).

Die Bezeichnung Caryophyllensäure („trans-d-Caryophyllensäure“) wird nach dem Literatur-Schlustermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] für eine Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ gebraucht, die aus dem obigen Säuregemisch isoliert wurde (RUZICKA, BARDHAN, WIND, *Helv.* 14 [1931], 423; EVANS, RAMAGE, SIMONSEN, *Soc.* 1934, 1807, 1809; RUZICKA, ZIMMERMANN, *Helv.* 18 [1935], 221; RA., SI., *Soc.* 1936, 741) und als 1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2 oder 3)-essigsäure-(3 oder 2) (Formel I oder II) formuliert wird (RU., Z.; RA., SI., *Soc.* 1935, 533, 1581; 1936, 741). — Nadelchen (aus Hexan oder Cyclohexan). F: 81—82°; $[\alpha]_D^{20}$: +28,2° (Benzol; $p = ca. 6$) (RU., Z.); F: 80—81°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +13,6° (Chloroform; $c = 1,9$) (E., RA., SI., *Soc.* 1934, 1809). — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 220° und Kochen des erhaltenen Anhydrids mit Wasser in die stereoisomere cis-Caryophyllensäure (F: 77—78°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —7,4° in Chloroform) über (RA., SI., *Soc.* 1936, 741). [FRÖLICH]

6. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. **Cycloheptylmalonsäure** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Beim Kochen von Cycloheptylcyanessigsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (VOGEL, *Soc.* 1928, 2025). — Tafeln (aus Benzol + Aceton). F: 164,5° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform.

Cycloheptylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{19}O_2N = C_7H_{13} \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Reduktion von Cycloheptylidencyanessigsäure-äthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* 1928, 2025). — Kp_{11} : 149°. $D_4^{19,7}$: 1,0209; D_4^{18} : 0,9898; D_4^{16} : 0,9704 (V., *Soc.* 1928, 2029). Oberflächenspannung bei 21,3°: 35,96, bei 61,8°: 32,05, bei 86°: 29,74 dyn/cm. n_D^{20} : 1,4664.

2. **Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 1-Carboxy-cycloheptyl-essigsäure** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ CO_2H \end{array}$. B. Beim Aufbewahren von 1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1)-äthylester in konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung, neben dem Imid $C_7H_{12} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ \diagdown \\ CO \cdot NH \end{array}$ (DICKENS, HORTON,

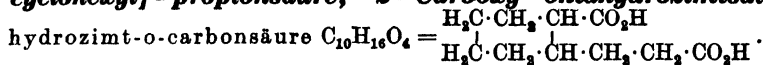
THORPE, *Soc.* 125, 1840). Durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung auf Cycloheptylidencyanessigsäure-äthylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (VOGEL, *Soc.* 1928, 2025). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 153° (D., H., Th.), 159° (V.). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (V.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid $C_7H_{12} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ \diagdown \\ CO \cdot O \end{array}$ (Syst. Nr. 2476) (V.).

Dinitril, 1-Cyan-cycloheptylacetonitril $C_{10}H_{14}N_2 = C_7H_{13}(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Beim Eindampfen von 1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1)-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1839). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 58°.

3. **Hexahydrobenzylmalonsäure, β -Cyclohexyl-isobornsteinsäure** $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 743). F: 114—115° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 744). B. Aus Hexahydrobenzylbromid und Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_3 : 135° bis 136°. D_4^{20} : 1,0059. n_D^{20} : 1,4469.

4. **Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β -propionsäure]-(2), β -[2-Carboxy-cyclohexyl]-propionsäure, 2-Carboxy-oktahydrozimtsäure, Hexahydro-**



a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form. *B.* Neben cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) bei der Oxydation von cis- β -Dekalol I (F: 105°) mit Salpetersäure oder besser mit alkal. Permanganat-Lösung (HÜCKEL, A. 441, 17). Durch Oxydation von cis- α -Dekalon mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (H., A. 441, 30). Bei der Hydrierung von Hydrozimtsäure-carbonsäure-(2) in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (WINDAUS, HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1920, 184; C. 1921 III, 163; W., H., REVEREY, B. 56, 95). — Prismen und Spieße (aus wäßr. Aceton). F: 103° (W., H.; H.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (W., H.). — Lagert sich beim Destillieren oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° in trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β -propionsäure]-(2) um (W., H.; W., H., R.). Liefert beim Destillieren mit Acetanhydrid cis-Hydrindanon-(1) (E II 7, 67) (W., H.; W., H., R.) und geringe Mengen trans-Hydrindanon-(1) (H., Mitarb., A. 518 [1935], 158). — Das Calciumsalz ist in heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem (W., H.; W., H., R.).

b) Höhererschmelzende Form, trans-Form. *B.* Bildung aus der cis-Form s. bei dieser. Entsteht ferner bei der Oxydation von trans- α -Dekalol II (F: 63°) mit alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte (HÜCKEL, A. 441, 32). Bei der Oxydation von trans- α -Dekalon mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (H., A. 441, 32). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von nicht ganz einheitlichem trans- Δ^2 -Oktalin mit Permanganat in schwach sodaalkalischer Lösung bei 0° (H., FRIEDRICH, A. 451, 150). Bei der Oxydation von trans- β -Dekalol II (F: 75°) mit alkal. Permanganat-Lösung oder mit Chromtrioxyd in Eisessig (H., A. 441, 20, 21). — Prismen (aus Wasser). F: 143° (H.; WINDAUS, H., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1920, 184; W., H., REVEREY, B. 56, 96). Leicht löslich in Aceton und Äther, schwer in kaltem Wasser (W., H.; W., H., R.). — Liefert beim Destillieren mit Acetanhydrid cis-Hydrindanon-(1) (E II 7, 67) neben geringen Mengen trans-Hydrindanon-(1) (W., H.; W., H., R.; H., Mitarb., A. 518 [1935], 158).

5. **Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (E I

321). *B.* Durch Kondensation von Cyclohexyldenessigsäure-äthylester mit Natriumcyanessigester und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender 50%iger Schwefelsäure (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1208). Bei der Hydrolyse von 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin (Syst. Nr. 3367) mit 60%iger Schwefelsäure (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2445). Entsteht auf gleiche Weise aus der Verbindung $C_{14}H_{18}O_2N_4$ (S. 33 bei Δ^1 -Cyclohexenylacetonitril) (B., K.). — Elektrolitische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3,37 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (SPIERS, THORPE, *Soc.* 127, 544), $3,36 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (GANE, INGOLD, *Soc.* 1928, 2268); der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1,02 \times 10^{-7}$ (potentiometrisch bestimmt) (G., I.). — Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation im Stickstoffstrom Aceton, Methylencyclohexan, Δ^1 -Cyclohexenylaceton und ein Öl vom Kp_{11} : ca. 175° (KON, *Soc.* 119, 825). Gibt bei der Oxydation mit heißer alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung Carboxymethantriessigsäure (E II 2, 703) und β -Carboxy- β -carboxymethyl-adipinsäure (E II 2, 705) (INGOLD, POWELL, *Soc.* 119, 1870). Über den beim Behandeln mit Brom + Phosphorpentabromid und folgenden Umsetzen mit Alkohol entstehenden „neutralen bromierten Ester“ (E I 322, Z. 4—10 v. o.) vgl. den Artikel α,α' -Dibrom-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester, S. 533. Das Silbersalz der Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) gibt beim Erhitzen mit Jod und Sand auf 100—150° β,β -Pentamethylen-butyrolacton (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, B. 55, 3983; SIRCAR, *Soc.* 1928, 902).

Monomethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Methanol (QUDRAT-I-KHODA, *Soc.* 1929, 718). — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und Methylzinkjodid in Benzol 1-Acetonyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-methylester. — $AgC_{11}H_{17}O_4$.

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Flüssigkeit. Kp_{26} : 164° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* 121, 1505). — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in Äther Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) als Hauptprodukt neben sehr geringen Mengen 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(3.4) (E II 7, 551) und 1.1-Pentamethylen-cyclobutanon-(3) (E II 7, 67).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 322). Liefert bei der Einw. von Kalium in kaltem Xylol oder von Natrium in Xylol bei 150° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure neben der freien Säure und dem nicht näher beschriebenen Monoäthylester 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(3.4), sehr wenig 1.1-Pentamethylen-cyclobutanon-(3) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ (Tafeln; F: 135—136°; gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefviolette Färbung) (KON, *Soc.* 121, 515, 518—524).

α,α' -Dibrom-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester $C_{14}H_{22}O_4Br_2 = C_6H_{10}(CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bildet den Hauptbestandteil des beim Erwärmen von Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) mit Phosphorpentabromid und Brom und Eintragen des Reaktionsprodukts in Alkohol erhaltenen „neutralen bromierten Esters“ (E I 322, Z. 4—10 v. o.) (BEESLEY, INGOLD, THORPE, Soc. 107 [1915], 1093; vgl. I., TH., Soc. 115 [1919], 354). — Liefert beim Kochen mit 6 n-methylalkoholischer Kalilauge höherschmelzende und niedrigerschmelzende 1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 1133) (LANFEAR, THORPE, Soc. 123, 2868). Beim Kochen mit Natriummalonester in Alkohol entsteht 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)-tetraäthylester (E I 9, 435) (INGOLD, THORPE, Soc. 115 [1919], 330, 357); bei Gegenwart von überschüssigem Natriumäthylat erhält man 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester (E I 10, 450) und ein zwischen 120° (20 mm) und 250° (11 mm) siedendes Produkt, das beim Kochen mit Salzsäure Buttersäure, Cyclohexan-diessigsäure-(1.1), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E I 9, 347), 3-Äthyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) (E I 10, 312), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-essigsäure-(2) (E I 9, 428) und 5-Oxo-2.2-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-[α -buttersäure]-(3) (Syst. Nr. 2621; vgl. E I 18, 523) liefert (I., TH., Soc. 115, 330, 354, 357, 377—380; I., SEELEY, TH., Soc. 123, 855, 857; I., S., Soc. 1927, 1687).

6. **Cyclohexan - diessigsäure - (1.2) , Hexahydro - o - phenylendiessigsäure**
 $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$

a) **cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) , cis - Hexahydro - o - phenylendiessigsäure** $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. B. Neben der trans-Form bei der Hydrierung von o-Phenylendiessigsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin in salzsaurer Lösung bei 40° und 3—4 Atm. Druck (HÜCKEL, FRIEDRICH, A. 451, 146) oder bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (COFFEY, R. 42, 417). Durch Oxydation von cis- Δ^2 -Oktalin mit Permanganat in Sodalösung bei 0° (BORSCHKE, LANGE, A. 484, 229; H., F., A. 451, 147). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von cis- β -Dekalol I (F: 105°) mit Chromsäure in Eisessig, mit Salpetersäure in Eisessig oder besser mit alkal. Permanganat bei Zimmertemperatur (HÜCKEL, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 50; C. 1923 III, 767; A. 441, 17). Neben der trans-Form und anderen Produkten bei der Oxydation von technischem β -Dekalol mit 60%iger Salpetersäure in Gegenwart von Ammoniumvanadat bei 50° (Deutsche Hydrierwerke A.-G., D.R.P. 474985; Frdl. 16, 648). — Krystalle (aus Wasser). F: 159—161° (H.; H., F.), 158—161° (B., L.). — Liefert bei der Destillation mit Acetanhydrid bei 240—250° cis-Hydrindanon-(2) (E II 7, 68) (H., F., A. 451, 152; vgl. B., L., A. 484, 231).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erwärmen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (HÜCKEL, FRIEDRICH, A. 451, 148). — Kp_{24} : 187°. D_{20}^{25} : 1,0374. n_D^{25} : 1,4616. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad cis-Hydrindanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester.

b) **Inakt. trans - Cyclohexan - diessigsäure - (1.2) , dl - trans - Hexahydro - o - phenylendiessigsäure** $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 744). B. s. o. bei der cis-Form. Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Oxydation von trans- Δ^2 -Oktalin mit Permanganat in schwach sodaalkalischer Lösung bei 0° (HÜCKEL, FRIEDRICH, A. 451, 148) und bei der Oxydation von trans- β -Dekalol II (F: 75°) mit Chromsäure in Eisessig oder besser mit alkal. Permanganat-Lösung (H., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 53; C. 1923 III, 767; A. 441, 20). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (H.; H., F.). Sehr schwer löslich in Wasser (H.). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonidin in die opt.-akt. Komponenten spalten (H., F., A. 451, 150)¹⁾. Liefert bei der Destillation mit Acetanhydrid dl-trans-Hydrindanon-(2) (E II 7, 68) (H., F., A. 451, 153; vgl. BORSCHKE, LANGE, A. 484, 231).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HÜCKEL, FRIEDRICH, A. 451, 150). — Kp_{21} : 182°. D_{20}^{25} : 1,0301. n_D^{25} : 1,4589. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung trans-Hydrindanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester.

7. **2 - Methyl - cyclohexan - carbonsäure - (1) - essigsäure - (1) , 2 - Methyl - 1 - carboxy - cyclohexylessigsäure** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}$. B. In sehr geringer Menge bei der Einw. von Natriumcyanessigester auf rohes 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-cyanhydrin in absol. Alkohol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender

¹⁾ Die optisch-aktiven Formen (F: 152°; $[\alpha]_D$: $\pm 48,3^\circ$ in Alkohol; $[\alpha]_{546,1}$: $+ 54,9^\circ$ bzw. $- 47,9^\circ$ in Alkohol) werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. 1. 1930] von HÜCKEL, Mitarb. (A. 518, 182) und BARRETT, LINSTED (Soc. 1935, 1070) näher beschrieben.

25%iger Salzsäure (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2844). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 135° und schmilzt bei 166° unter Umwandlung in ein nicht näher beschriebenes Anhydrid.

8. **3 - Cyclopentyl - propan - dicarbonsäure - (1.1), [β - Cyclopentyl - äthyl] - malonsäure, γ - Cyclopentyl - äthylmalonsäure** $C_{10}H_{16}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit siedender alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 126,5° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in γ -Cyclopentyl-buttersäure über.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β -Cyclopentyl-äthylbromid und Natriummalonester in siedendem Alkohol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_2 : 125°. D_4^{20} : 1,0082. n_D^{20} : 1,4478.

9. **Cyclopentan - carbonsäure - (1) - [α - isobuttersäure] - (3), Camphen - camphersäure, Camphensäure** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH(CN) \cdot CO \end{array}$. Inaktive Form vom Schmelzpunkt 136°, „dl-cis-Camphencamphersäure“ (H 765; E I 323). *B.* Durch Oxydation von Homocamphenilol (E II 7, 88) mit alkal. Permanganatlösung (LIPP, *J. pr.* [2] 105, 63; L., GÖTZEN, REINARTZ, *A.* 453, 10). Bei längerem Aufbewahren von Oxymethylen-homocamphenilol (E II 7, 560) im lose verschlossenen Gefäß (L., G., R., *A.* 453, 13). — F: 136—138° (korrt.) (L.).

10. **Cyclopentan - essigsäure - (1) - [α - propionsäure] - (1), α - Methyl - cyclopentan - diessigsäure - (1.1)** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} C \\ / \quad \backslash \\ CH(CH_3) \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus α -Methyl- α' -dicyan-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-methylimid $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} C \\ / \quad \backslash \\ C(CH_3)(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{array} N \cdot CH_3$

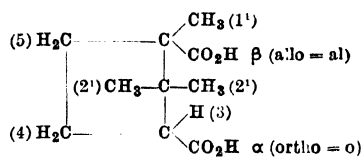
beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit 0,9 Vol. Wasser und nachfolgenden Kochen sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—180° (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2596, 2597). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 90—91°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äthylacetat und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt in neutraler wässriger Lösung mit Kupferacetat blaugrüne, mit Calciumchlorid und Bleiacetat farblose kristalline Niederschläge. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Farbloser unlöslicher Niederschlag.

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_9(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2594, 2599). — Öl. — Das durch Erwärmen mit Thionylchlorid erhaltliche Chlorid gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Brom auf 55° und Eintragen in eiskalten Alkohol unreinen α' -Brom- α -methyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester. — $AgC_{12}H_{18}O_4$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_5H_9(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2599). — Öl. Kp_{25} : 165°.

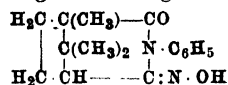
11. **1.2.2 - Trimethyl - cyclopentan - dicarbonsäure - (1.3), Camphersäure (und Isocamphersäure)** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{array} C(CH_3)_2$. Beziffe-

rung der von Camphersäure abgeleiteten Namen und Bezeichnung der isomeren funktionellen Derivate s. in nebenstehender Formel (vgl. a. H 745; E I 324).



a) **Rechtsdrehende cis-1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure - (1.3), d-Camphersäure, gewöhnliche Camphersäure** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{array} C(CH_3)_2$

(H 745; E I 324). *B.* Bei längerem Kochen von 2-Brom-2-nitro-camphan mit starker Salpetersäure (GINNINGS, NOYES, *Am. Soc.* 44, 2571). Neben Campher bei der Oxydation von Borneol oder Isoborneol mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff, Hexan oder Eisessig unter Kühlung (BRINER, EGGER, PAILLARD, *Helv.* 7, 1019). Neben anderen Produkten beim Kochen von [d-Campher]-chinon mit Eisenchlorid in wässr. Alkohol (RUPE, SCHÄRER, *Helv.* 6, 1076). Bei der Oxydation von [d-Campher]-sulfonsäure-(3) oder deren Methyl ester mit alkal. Permanganatlösung oder starker Salpetersäure auf dem Wasserbad (FRÈREJACQUE, *C. r.* 183, 608; *A. ch.* [10] 14 [1930], 177). Bei 2-stdg. Kochen von Camphersäure-phenylimid-oxim (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3202) mit konz. Salzsäure (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 119, 793).



F: 188,2° (ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* 1926, 2774). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Wasser bei 25°: 0,76, in absol. Alkohol bei 25°: 100,5 (GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* 1928, 3112); in p-Cymol bei 100°: 1,53 (WHEELER, *Am. Soc.* 42, 1844); Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: G.-W., WR. Verteilung von Camphersäure zwischen Wasser und Äther: SABALITSCHKA, KUBISCH, *Z. anorg. Ch.* 134, 81; zwischen Wasser und Xylol oder Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 221, 228; zwischen Äther und wäßr. Lösungen einiger saurer Salze: SA., SCHRADER, *Z. anorg. Ch.* 116, 191; SA., KÜ., *Z. anorg. Ch.* 134, 81, 84. Schmelzdiagramm des binären Systems mit l-Camphersäure s. bei dl-Camphersäure (S. 539). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 16°: EDWARDS, *Soc.* 127, 746. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: SCHLOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 71; K. 60, 109. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 bei 15°: $2,5 \times 10^{-6}$ (colorimetrisch ermittelt) (I. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 3. Aufl. [Berlin 1926], S. 215); bei 18°: $1,6 \times 10^{-6}$ (elektrometrisch ermittelt) (LARSSON bei BJERRUM, *Ph. Ch.* 106, 227). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 181, 657.

Bei der Destillation des Bleisalzes entsteht in guter Ausbeute Camphersäureanhydrid (ÖSTLING, *Öf. Fi.* 57 [1914/15], Nr. 23, S. 10, 14). Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom spaltet sich Kohlendioxyd ab (VAN DER HAAR, *R.* 48, 1171). d-Camphersäure gibt beim Erhitzen mit Brom (vgl. H 747) und wenig rotem Phosphor in Pentachloräthan auf 125° [3-Brom-d-camphersäure]-anhydrid (WARD, *Soc.* 121, 1165). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jod in Gegenwart von Sand auf 100—200° erhält man [d-Camphersäure]-anhydrid bzw. d-Camphersäure (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3987; BREDT-SAVELSBERG, *J. pr.* [2] 105, 152, 154). Bei der Destillation mit Phosphorsäure entstehen unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ölige Produkte und geringe Mengen Camphersäureanhydrid (MELAMID, ROSENTHAL, *Z. ang. Ch.* 36, 334). — Pharmakologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1389.

Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von Camphersäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* 1927, 295. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform, durch Sublimation als Anhydrid und durch Überführung in Salze: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 401. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 4.

Salzbildung mit aromatischen Aminen in wäßr. Lösungen: SABALITSCHKA, DANIEL, *Ber. dtsh. pharm. Ges.* 30, 482; C. 1921 I, 357. — $\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (H 748). Schwer löslich in Wasser (BREDT-SAVELSBERG, *J. pr.* [2] 105, 154). Färbt sich am Licht braun. — $[\text{V}_3(\text{OH})(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4)_3]$ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Graugrüner mikrokristalliner Niederschlag (SCAGLIARINI, AIROLDI, *G.* 55, 46).

Funktionelle Derivate der d-Camphersäure.

[d-Camphersäure]- β -methylester, [d-Camphersäure]-al-methylester, Campher- β -methylestersäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (H 749; E I 326). F: 87° (BREDT-SAVELSBERG, *J. pr.* [2] 105, 157). — Liefert beim Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf 200° Camphersäure (TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* 186, 1848). — Wismutsalz. Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzin, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol (Chem.-Pharm. A.-G. Bad Homburg, LIEBRECHT, D.R.P. 461 830; C. 1929 I, 1049; *Frdl.* 16, 2624).

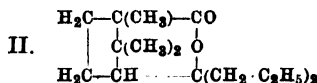
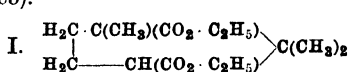
[d-Camphersäure]- α -methylester, [d-Camphersäure]-o-methylester, Campher- α -methylestersäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H}) \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (H 749; E I 326). F: 77—78° (BREDT-SAVELSBERG, *J. pr.* [2] 105, 156), 76° (ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* 1926, 2774). $[\alpha]_D^{25}$: +52, (absol. Alkohol; c = 10) (R., So.). Piezoelektrizität: LUCAS, *C. r.* 178, 1892. Schmelzdiagramm des binären Systems mit [l-Camphersäure]- α -methylester und dl-Camphersäure- α -methylester: R., So., *Soc.* 1926, 2777, 2783. — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod im Rohr auf 150—160° [d-Camphersäure]-anhydrid und [d-Camphersäure]-d-methylester (B.-SA.). — $\text{AgC}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4$. Feines Pulver. Verfärbt sich am Licht. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (B.-SA.).

[d-Camphersäure]-dimethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (H 750; E I 327). B. Beim Behandeln von Camphersäure mit Dimethylsulfat in alkoh. Kalilauge (ÖSTLING, C. 1921 III, 105). — $K_{P_{13}}$: 133° (Ö.). D_4^{25} : 1,0799 (Ö.). Viskosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 12. n_D^{20} : 1,4627 (Ö.). Strömungsdoppelbrechung: V., W. $[\alpha]_D^{20}$: +49,1° (Ö.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei ca. 140° (Ö.) oder mit Natrium und Isoamylalkohol (FRANKE, GIGERL, *M.* 49, 12) 1.2.2-Trimethyl-1.3-bis-oxymethyl-cyclopentan (E II 6, 756).

[d-Camphersäure]- β -Äthylester, [d-Camphersäure]-al-Äthylester, Campher- β -Äthylester-säure $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ | \\ H_2C \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 750; E I 327). *B.* Aus enol-Campher-äthyläther (E II 6, 104) beim Aufbewahren an der Luft oder beim Schütteln der Lösung in Benzol mit wäbr. Permanganat-Lösung (BREDT-SAVELSBERG, RUMSCHEIDT, *J. pr.* [2] 115, 251). — F: 53—55°. $Kp_{0,3}$: 155—156°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid Camphersäureanhydrid. — $AgC_{12}H_{18}O_4$.

[d-Camphersäure]- α -Äthylester, [d-Camphersäure]-o-Äthylester, Campher- α -Äthylester-säure $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 751; E I 327). — Wismutsalz. Zerreibliche Masse. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Benzol und Olivenöl, unlöslich in Wasser (Chem.-Pharm. A.-G. Bad Homburg, LIEBRECHT, D.R.P. 461 830; C. 1929 I, 1049; *Frdl.* 16, 2624).

[d-Camphersäure]-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4$, Formel I (H 751; E I 327). Liefert bei der Einw. von Propylmagnesiumbromid Dipropylcampholid (Formel II; Syst. Nr. 2460) (LEROIDE, *A. ch.* [9] 16, 405).



[d-Camphersäure]-mono-di- α -terpinylester $C_{20}H_{32}O_4 = (CH_3)_3C_2H_5(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus di- α -Terpineolkalium und [d-Camphersäure]-anhydrid in Benzol (FULLER, KENYON, *Soc.* 125, 2307). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 127—128°. Läßt sich nicht in die Ester der opt.-akt. Terpene trennen. — Das (+)- α -Phenäthylaminsalz schmilzt bei 115—117°.

[d-Camphersäure]- α -methylester- β -chlorid $C_{11}H_{17}O_3Cl = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(COCl) \\ | \\ H_2C \text{---} CH(CO_2 \cdot CH_3) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 754). Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Methylmagnesiumjodid unter Kühlung oder besser mit Zinkdimethyl entsteht 1.1.2-Trimethyl-2-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(5)-methylester (RUPE, *A.* 428, 173).

[d-Camphersäure]- β -methylester- α -chlorid $C_{11}H_{17}O_3Cl = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \\ | \\ H_2C \text{---} CH(COCl) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 754). Geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Camphersäureanhydrid über (STAUDINGER, SCHOLTZ, *B.* 53, 1107 Anm.).

[d-Camphersäure]- β -amid, β -Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \\ | \\ H_2C \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 754). Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 405.

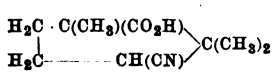
[d-Camphersäure]- α -amid, α -Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C \text{---} CH(CO \cdot NH_2) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 755; E I 329). *B.* Entsteht zuweilen an Stelle von α -Camphenitrilsäure beim Zersetzen größerer Mengen des aus gewöhnlichem Isonitrosocampher und Phosphorpentachlorid erhaltenen Reaktionsprodukts mit Wasser (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 397). — Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 405.

[d-Camphersäure]- α -[β -diäthylamino-äthylamid], N-[β -Diäthylamino-äthyl]- α -campheramidsäure $C_{16}H_{30}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2) \\ | \\ H_2C \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und N,N-Diäthyl-äthylendiamin bei gelindem Erwärmen in Benzol (v. AXTER, D.R.P. 362 379; C. 1923 II, 480; *Frdl.* 14, 1286). — Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 172—173° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt N-[β -Diäthylamino-äthyl]-camphersäureimid.

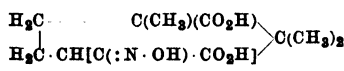
[d-Camphersäure]- β -nitril, β -Camphernitrilsäure, Cyan-dihydro- α -campholytsäure $C_{10}H_{16}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CN) \\ | \\ H_2C \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 757; E I 330). Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation aus Wasser und durch Sublimation: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 406.

[d-Camphersäure]- α -nitril, α -Camphernitrilsäure, Cyanlauronsäure $C_{10}H_{16}O_2N$, Formel I (H 757; E I 330). *B.* Beim Erhitzen von α -Isonitroso-homocamphersäure (Formel II;

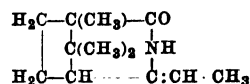
Syst. Nr. 1331a) im Vakuum (CHORLEY, LAPWORTH, *Soc.* 117, 740). — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation aus Benzol und Wasser: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 406.



I.



II.



III.

[d-Campfersäure]-β-methylester-α-nitril, α-Campfernitrilsäure-methylester $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdots \text{CH}(\text{CN}) \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (H 758). B. Beim Behandeln von α-Isonitroso-campher mit Thionylchlorid in wasserfreiem Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit absol. Methanol (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 881; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 398). — Krystalle (aus Ligroin). F: 40°. Kp_{12} : 143—145°; Kp_{27} : 160—163°. — Liefert bei der Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-cyan-cyclopentan und eine Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$ (s. u.) (H., S.-L., *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 10). Führt man die Reaktion in siedendem Toluol aus, so erhält man 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-acetyl-cyclopentan (E II 8, 12) bzw. (beim Destillieren des Reaktionsprodukts) 1.1.2-Trimethyl-2-isopropenyl-5-acetyl-cyclopentan (E II 7, 117) (H., S.-L., *C. r.* 180, 1622, 1623; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 13, 15). Bei der Einw. von 4,5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther entstehen Äthyliden-α-camphidon (Formel III; Syst. Nr. 3181), [d-Campfersäure]-imid und 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-propyl]-5-cyan-cyclopentan (S.-L., *C. r.* 188, 65; *A. ch.* [10] 8, 40, 43, 56, 58). Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther ergibt 1.1.2-Trimethyl-5-[α-imino-benzyl]-2-benzoyl-cyclopentan und 1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid (H., S.-L., *C. r.* 180, 881; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 19, 22, 26).

Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumjodid auf α-Campfernitrilsäure-methylester oder -o-tolyester in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 9, 11). — Krystalle (aus Ligroin). Sublimiert von 100° an; F: 164° (Maquennescher Block). — Entfärbt Permanganat-Lösung. Bei der Einw. von Jod und Kalilauge in alkoholisch-wässriger Lösung bildet sich Jodoform. Gibt mit Brom in Chloroform ein Bromderivat $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ONBr}$ (Blättchen aus Äther + Ligroin; F: 161—162°).

[d-Campfersäure]-β-äthylester-α-nitril, α-Campfernitrilsäure-äthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdots \text{CH}(\text{CN}) \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (H 758). B. Analog dem Methylester (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 399). — F: 25—28°. Kp_{18} : 162°.

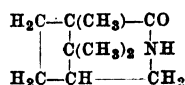
[d-Campfersäure]-β-phenylester-α-nitril, α-Campfernitrilsäure-phenylester $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdots \text{CH}(\text{CN}) \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Beim Behandeln von α-Isonitroso-campher mit Thionylchlorid in wasserfreiem Benzol und dann mit Natriumphenolat (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1621; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 399). — Prismen (aus Alkohol). F: 76—77°. Kp_{18} : 215° bis 225°. Löslich in Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{25}$: +30,5° (Benzol; c = 7).

[d-Campfersäure]-α-o-tolyester-β-nitril, β-Campfernitrilsäure-o-tolyester $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdots \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Aus β-Campfernitrilsäure-chlorid und o-Kresol-natrium in siedendem Benzol (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 407). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 68—69°. Kp_{15} : 219—221°. $[\alpha]_D^{25}$: -105,7° (Benzol; c = 4). Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

[d-Campfersäure]-β-o-tolyester-α-nitril, α-Campfernitrilsäure-o-tolyester $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdots \text{CH}(\text{CN}) \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Analog dem Phenylester (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1621; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 400). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. Kp_{18} : 228—233°. $[\alpha]_D^{25}$: +25,1° (Benzol; c = 7). Sehr leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, schwerer in Äther. — Liefert bei der Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-cyan-cyclopentan und eine Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$ (s. o.) (H., S.-L., *A. ch.* [10] 8, 8).

[d-Campfersäure]-β-p-tolyester-α-nitril, α-Campfernitrilsäure-p-tolyester $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdots \text{CH}(\text{CN}) \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Analog dem Phenylester (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°; Kp_{18} :

228—233°. $[\alpha]_D^{25}$: +28,9° (Benzol; $c = 10$). Löslich in Benzol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 150—160° 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-aminomethyl-cyclopentan, α -Camphidon (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3180) und 1.2.2-Trimethyl-3-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (S.-L., *A. ch.* [10] 8, 61, 63).



[d-Camphersäure]- β -benzylester- α -nitril, α -Camphernitrilsäure-benzylester $C_{17}H_{21}O_2N = H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2$. B. Neben wenig [d-Camphersäure]-imid beim Behandeln von α -Isonitroso-campher mit Thionylchlorid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Benzylalkohol (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 401). — Öl. K_{P11} : 218—219°; K_{P17} : 222—224°. $[\alpha]_D^{25}$: +59,4° (absol. Alkohol; $c = 12$); $[\alpha]_D^{25}$: +56,5° (Benzol; $c = 6$).

[d-Camphersäure] - α - chlorid - β - nitril, β - Camphernitrilsäure-chlorid $C_{10}H_{14}ONCl = H_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3)_2$. B. Aus β -Camphernitrilsäure und Thionylchlorid in siedendem Benzol (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 406). — Stechend riechendes Öl. K_{P17} : 148—149°; K_{P22} : 153—155° (S.-L., *A. ch.* [10] 7, 406). — Liefert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopentan (S.-L., *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 29).

[d-Camphersäure] - β - chlorid - α - nitril, α - Camphernitrilsäure-chlorid $C_{10}H_{14}ONCl = H_2C \cdot C(CH_3)(COCl) \cdot C(CH_3)_2$ (E I 331). B. Aus α -Camphernitrilsäure und Phosphorpentachlorid in Octan unter Kühlung (BREDT, IWANOFF, *B.* 58, 59). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-imid mit Phosphorpentachlorid in Ligroin auf 110° (B., I., *B.* 58, 58). — F: 92° (B., I.), 93—95° (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 402). K_{P13} : 146—148°; K_{P24} : 158° (B., I.); K_{P15} : 152—154° (S.-L.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 95—125° 3-Chlor-[d-camphersäure]- β -chlorid- α -nitril und andere Produkte (B., I.). Gibt beim Aufbewahren mit 10%iger Natronlauge oder Sodalösung in der Kälte oder beim Zersetzen mit Eisessig [d-Camphersäure]- α -nitril (B., I.). Liefert bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-5-cyan-cyclopentan (?) (S. 422) (S.-L., *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 32).

[d-Camphersäure]- α -amid- β -nitril, β -Camphernitrilsäure-amid $C_{10}H_{16}ON_2 = H_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3)_2$ (H 758). Liefert beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad das β -Ketimid des [d-Camphersäure]-imids (Syst. Nr. 3202) (EGLI, *Helv.* 12, 273).

[d-Camphersäure]- β -amid- α -nitril, α -Camphernitrilsäure-amid $C_{10}H_{16}ON_2 = H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2$ (H 758; E I 331). B. Aus α -Camphernitrilsäure-chlorid durch Einw. von Ammoniak-Gas in Äther oder durch Eintragen der Lösung in Ligroin in konzentriertes wäßriges Ammoniak unter Kühlung (BREDT, IWANOFF, *B.* 58, 59, 60). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 89—90°; schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Xylol oder Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bei 129—130°; beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen wird die Schmelze gegen 200° wieder fest und schmilzt erneut bei 248° (wasserhaltige Substanz) bzw. bei 265° (wasserfreie Substanz) (B., I.). — Liefert beim Behandeln mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge das α -Ketimid des [d-Camphersäure]-imids (Syst. Nr. 3202) (EGLI *Helv.* 12, 272; vgl. TIEMANN, *B.* 33 [1900], 2964).

Substitutionsprodukte der d-Camphersäure.

3-Chlor-[d-camphersäure]- α -nitril, „Chlorcamphernitrilsäure“ $C_{10}H_{14}O_2NCl = H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2$ (E I 332). Erhitzt man fein gepulverte Chlorcamphernitrilsäure unter Rühren auf 180°, so erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und Abspaltung von Chlorwasserstoff Umwandlung in Camphansäurenitril (Syst. Nr. 2619; vgl. E I 18, 487) (BREDT, *B.* 58, 62). Bei längerer Einw. von Alkalilauge (E I 332) wird Blausäure abgespalten, die als Berlinerblau nachgewiesen werden kann (B., IWANOFF, *B.* 58, 61).

3-Chlor-[d-camphersäure]- β -chlorid- α -nitril, „Chlorcamphernitrilsäurechlorid“ $C_{10}H_{13}ONCl_2 = H_2C \cdot C(CH_3)(COCl) \cdot C(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]- β -chlorid-

bis 966]

α -nitril mit Phosphorpentachlorid auf 95—125° (BREDT, IWANOFF, B. 58, 60). — $K_{p_{14}}$: 152° bis 153°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 3-Chlor-[d-campfersäure]-imid (Syst. Nr. 3202). Verhält sich gegen Alkalilauge wie die vorangehende Verbindung.

1¹-Brom-d-campfersäure, β -Brom-d-campfersäure, ω -Brom-d-campfersäure
 $C_{10}H_{16}O_4Br = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_2Br)(CO_2H) \\ H_2C \cdot \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 760 als 5 oder 1¹-Brom-d-campfersäure beschrieben). Zur Konstitution vgl. WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, B. 56, 642; LIPP, LAUSBERG, A. 436, 279. — B. Neben anderen Produkten bei 48-stdg. Kochen von linksdrehendem 2.10-Dibrom-camphan (E II 5, 66) mit Salpetersäure (D: 1,4) (L., L., A. 436, 283). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Zersetzt sich bei 208—210° (korr.) (L., L.).

b) **Links-drehende cis-1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3),**

l-Campfersäure $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C \cdot \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 760; E I 332). F: 187,5° (ROSS, SOMERVILLE, Soc. 1926, 2774). $[\alpha]_D^{25}$: —48,1° (absol. Alkohol; c = 8). Schmelzdiagramm des Systems mit d-Campfersäure s. u. bei dl-Campfersäure.

[l-Campfersäure]- α -methylester, [l-Campfersäure]-o-methylester $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C \cdot \text{---} CH(CO_2 \cdot CH_3) \end{array} > C(CH_3)_2$. B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von l-Campfersäure in Methanol (ROSS, SOMERVILLE, Soc. 1926, 2774). Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf [l-Campfersäure]-anhydrid (R., S., Soc. 1926, 2774). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73,5° bzw. 74,4°. $[\alpha]_D^{25}$: —53,0° (absol. Alkohol; c = 10). Schmelzdiagramm des binären Systems mit [d-Campfersäure]- α -methylester: R., S., Soc. 1926, 2777, 2783.

c) **Inakt. cis-1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), dl-Campfersäure** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C \cdot \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$ (H 760; E I 332). B. Durch Oxydation von bei 169° schmelzender inaktiver Isoborneol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1054) mit Salpetersäure (D: 1,27) auf dem Wasserbad (BREDT, J. pr. [2] 104, 6, 22). — F: 202—203° (B.). Schmelzdiagramm des binären Systems d-Campfersäure + dl-Campfersäure (Eutektikum bei 186,4° und 85,4% d-Campfersäure); ROSS, SOMERVILLE, Soc. 1926, 2777; analoge Eutektika weist auch das Schmelzdiagramm des Systems d-Campfersäure + l-Campfersäure auf, in dem ein der dl-Campfersäure entsprechendes Maximum bei ca. 199,5° auftritt (R., S., Soc. 1926, 2777, 2778, 2781). Adsorption aus wäbr. Lösung durch Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, Ph. Ch. 130, 71; Ж. 60, 109.

dl-Campfersäure- α -methylester, dl-Campfersäure-o-methylester $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C \cdot \text{---} CH(CO_2 \cdot CH_3) \end{array} > C(CH_3)_2$. Vgl. darüber ROSS, SOMERVILLE, Soc. 1926, 2776, 2777, 2783.

1¹-Brom-dl-campfersäure $C_{10}H_{16}O_4Br = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_2Br)(CO_2H) \\ H_2C \cdot \text{---} CH(CO_2H) \end{array} > C(CH_3)_2$. B. Aus inakt. 2.10-Dibrom-camphan (E II 5, 66) oder aus 1¹-Brom-dl-campher (E II 7, 105) bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) (LIPP, LAUSBERG, A. 436, 285, 286). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 210—211° (Zers.).

12. 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.4), Methylapofenchocampfersäure $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \\ HO_2C \cdot HC \cdot \text{---} CH_2 \end{array} > C(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Neben Nitro- β -methylcamphenilan bei längerem Erhitzen von β -Methylcamphenilan (E II 5, 62) mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 130—144° (NAMETKIN, BRJUSSOWA, A. 459, 164, 166; Ж. 60, 265). — Prismen (aus Wasser). F: 187—188°.

13. 1.1.4-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), Isofenchocampfersäure, Fenchocampfersäure $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \cdot CH_2 \\ HO_2C \cdot HC \cdot \text{---} CH_2 \end{array} > C(CH_3) \cdot CO_2H$. Inaktive Form, dl-cis-Isofenchocampfersäure, dl-cis-Fenchocampfersäure (H 764; E I 336). B. Aus Methylisofenchon (E II 5, 112) bei der Ozonspaltung in Eisessig und Oxydation der öligen 1.1.4-Trimethyl-4-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung (KOMPPA, A. 472, 183). — Adsorption aus wäbr. Lösung durch Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, Ph. Ch. 130, 71; Ж. 60, 111.

14. **1.1.2 - Trimethyl - cyclopentan - dicarbonsäure - (3.5), Isocampfersäure** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} (CH_3)_2C \cdot CH(CO_2H) \\ CH_3 \cdot HC \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle CH_2$ (E I 339). *B.* Durch Reduktion von inaktiver oder linksdrehender 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) mit Natrium und Isoamylalkohol (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 80, 85). — F: 182—183°. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äthylacetat.

15. **1.1 - Dimethyl - cyclobutan - carbonsäure - (2) - [α - propionsäure] - (4), Pinocampfersäure** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot HC \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) **Opt.-akt. Pinocampfersäure** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem δ -Pinen (E II 5, 101) mit Permanganat-Lösung (RUZICKA, PONTALTI, *Helv.* 7, 495). Neben geringeren Mengen linksdrehender Pinonsäure bei der Oxydation von linksdrehendem Pinocampphon (E II 7, 89) mit Permanganat-Lösung unterhalb 15° (GILDEMEISTER, KÖHLER, *Festschrift f. O. Wallach* [Göttingen 1909], S. 436; R., P., *Helv.* 7, 495 Anm. 3). — Krystalle (aus Wasser). F: 192—193° (G., K.), 192° (R., P.). Unlöslich in heißem Petroläther (G., K.).

b) **dl-Pinocampfersäure** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 764). *B.* Durch Oxydation von inakt. δ -Pinen mit Permanganat in Wasser (RUZICKA, PONTALTI, *Helv.* 7, 494). — F: 185°.

Monamid $C_{10}H_{17}O_2N = H_2N \cdot CO \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isonitroverbanon (E II 7, 553) oder Pinocampfersäureimid (Syst. Nr. 3202) mit Natronlauge (WIENHAUS, SCHUMM, *A.* 489, 25, 44). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 120° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. Leicht löslich in verd. Natronlauge und Sodalösung. — Ist gegen siedende alkoholische Kalilauge beständig. Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Pinocampfersäureimid über.

16. **Dicarbonsäure** $C_{10}H_{16}O_4$ **aus Cedren.** Der Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4$ einer von Cedren abstammenden Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ ist bei Norcedrendicarbonsäure-dimethylester (S. 570) abgehandelt.

7. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_4$.

1. **Cycloheptan - diessigsäure - (1.1)** $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Cycloheptan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 85%iger Schwefelsäure (DAY, KON, STEVENSON, *Soc.* 117, 644). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156° bis 157° (D., K., St.). Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol (D., K., St.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,78 \times 10^{-4}$; der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1,09 \times 10^{-7}$ (aus potentiometrischen Messungen berechnet) (GANE, INGOLD, *Soc.* 1928, 2268); der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3,95 \times 10^{-4}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (SPIERS, THORPE, *Soc.* 127, 544). — Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation im Stickstoffstrom Methylcycloheptan (?), Δ^1 -Cycloheptenyl-aceton, Aceton und eine Verbindung vom $K_{P_{11}}$: 196—198° (KON, *Soc.* 119, 827). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentabromid und nachfolgenden Bromieren und Aufkochen mit Alkohol je nach der angewandten Brommenge α -Bromcycloheptan-diessigsäure-(1.1)- α' -äthylester oder α, α' -Dibromcycloheptan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester als Hauptprodukt (BAKER, INGOLD, *Soc.* 123, 125, 129). Bei der Einw. von siedendem Acetylchlorid entsteht Cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (D., K., St., *Soc.* 117, 645). — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$. Sehr schwer löslich (D., K., St.).

Cycloheptan - [essigsäure-(1)-äthylester] - bromessigsäure-(1), α -Bromcycloheptan-diessigsäure-(1.1)- α' -äthylester $C_{15}H_{24}O_4Br = C_7H_{12}(CHBr \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In ca. 60%iger Ausbeute beim Erhitzen von Cycloheptan-diessigsäure-(1.1) mit überschüssigem Phosphorpentabromid, Behandeln des Reaktionsprodukts mit 1,1 Mol Brom unter Erhitzen und Bestrahlen mit Sonnenlicht und nachfolgenden Aufkochen mit Alkohol (BAKER, INGOLD, *Soc.* 123, 125, 130). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84—85°. — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge 1.1-Hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und β, β -Hexamethylen-butyrolacton- γ -carbonsäure (Syst. Nr. 2619); beim Kochen mit Sodalösung erhält man die letztgenannte Verbindung als einziges Reaktionsprodukt.

Cycloheptan - bis - bromessigsäure - (1.1) - diäthylester, α, α' -Dibromcycloheptan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester $C_{15}H_{24}O_4Br_2 = C_7H_{12}(CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Cycloheptan-diessigsäure-(1.1) mit überschüssigem Phosphorpentabromid, Behandeln des Reaktionsprodukts mit 2,2 Mol Brom unter Erhitzen und

Bestrahlung mit Sonnenlicht und nachfolgenden Aufkochen mit Alkohol (BAKER, INGOLD, *Soc.* 123, 125, 130). — Nicht rein erhalten. — Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in α -Brom- β - β -hexamethylen-butyrolacton- γ -carbonsäure-äthylester und Äthylbromid (B., I.). Gibt beim Kochen mit 64%iger Kalilauge das Hydrat der α -Oxo-cycloheptan-dieessigsäure-(1.1) (Syst. Nr. 1331a), wenig 1.1-Hexamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 1133) und ein nicht näher untersuchtes lactonartiges Produkt (B., *Soc.* 127, 1681). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 2-Methoxy-1.1-hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (B.).

2. **3-Cyclohexyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β -Cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Hexahydro- β -phenäthylmalonsäure** $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 129—130°.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. Aus β -Cyclohexyl-äthylbromid und Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — K_{p_2} : 139,8—140,2°. D_4^{20} : 0,9956. n_D^{20} : 1,4476.

3. **2-Cyclohexyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β -Cyclohexyl-glutarsäure** $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. B. Neben geringeren Mengen β -Cyclohexyl-acrylsäure bei der Einw. von Malonsäure auf Hexahydrobenzaldehyd in Gegenwart von etwas Diäthylamin, zuletzt bei Siedetemperatur (SIRCAR, *Soc.* 1928, 56). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol), Schuppen (aus Salzsäure). F: 153—154°. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt ein flüssiges Anhydrid, das bei Eiskühlung erstarrt. — $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$.

Dimethylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. $K_{p_{17}}$: 106—108° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 56).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. $K_{p_{17}}$: 118—120° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 56).

Dichlorid $C_{11}H_{18}O_2Cl_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CH_2 \cdot COCl)_2$. $K_{p_{12}}$: 159—160° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 56).

Diamid $C_{11}H_{20}O_2N_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CH_2 \cdot CONH_2)_2$. F: 190° (SIRCAR, *Soc.* 1928, 56).

4. **Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ -buttersäure]-(2), γ -[2-Carboxy-cyclohexyl]-buttersäure** $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H \end{matrix}$

a) **cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ -buttersäure]-(2)** $C_{11}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Durch Hydrierung von γ -[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig unter gewöhnlichem Druck bei 18° oder besser in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50° und 2—3 Atm. Druck (HÜCKEL, GOTH, *B.* 57, 1289; H., *A.* 441, 38). — Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 92—94° (H., G.; H.). Gibt mit der trans-Form Schmelzpunktsdepression. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in die trans-Form über (H.).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erwärmen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (HÜCKEL, *A.* 441, 38). — $K_{p_{18}}$: 185°. D_4^{20} : 1,0175. n_D^{20} : 1,4569. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester.

b) **trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ -buttersäure]-(2)** $C_{11}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. B. Durch Erhitzen der cis-Form mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (HÜCKEL, *A.* 441, 39). Beim Erhitzen von trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol (H., *A.* 441, 41). — Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 92—94°. Gibt mit der cis-Form Schmelzpunktsdepression.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. $K_{p_{21}}$: 188° (HÜCKEL, *A.* 441, 39). D_4^{20} : 1,0118. n_D^{20} : 1,4554. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester.

5. **Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β -propionsäure]-(1)** $C_{11}H_{18}O_4 =$

$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$. B. Durch Oxydation von Cyclohexan-[cyclohexanol-(3')]-spiran-(1.1') mit siedender konzentrierter Salpetersäure (NORRIS, *Soc.* 1926, 250). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 142,5°. — Calciumsalz. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu und fällt kurz vor dem Siedepunkt plötzlich ab.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. $K_{p_{14}}$: 179—183° (NORRIS, *Soc.* 1926, 250).

6. **Cyclohexan - essigsäure - (1) - [β -propionsäure] - (2)** $C_{11}H_{18}O_4 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\textstyle |}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

a) **cis-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β -propionsäure]-(2)** $C_{11}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Bei der Hydrierung von o-Phenylen-essigsäure- β -propionsäure in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei 50° und 3 Atm. Druck (SKITA, B. 57, 1980) oder in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig oder Wasser bei 18° (HELPER, Helv. 6, 795; HÜCKEL, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 50; C. 1923 III, 767; A. 441, 12). Ein Gemisch der beiden Stereoisomeren entsteht bei der Hydrierung von o-Phenylen-essigsäure- β -propionsäure in Gegenwart von Platinschwarz (aus dem Oxyd) in Alkohol bei 50° und 2–3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, B. 59, 163, 169). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 106–107° (HE.), 107° (SK.), 109–110° (HÜ.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser (HÜ., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 51). — Läßt sich durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° nicht in die trans-Säure umlagern (HÜCKEL, GOTH, B. 58, 449). Liefert bei der Destillation mit Acetanhydrid cis- β -Dekalon (E II 7, 86) (HÜ., A. 441, 14). — Silbersalz, Kupfersalz und Bleisalz sind in Wasser sehr schwer löslich, lösen sich aber in Essigsäure (HÜ., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 51).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{760} : 315–320°; Kp_{20} : 183° (HÜCKEL, A. 441, 14); Kp_{16} : 191–192° (HELPER, Helv. 6, 796).

Dihydrazid $C_{11}H_{22}O_2N_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Beim Erhitzen des Diäthylesters mit Hydrazinhydrat auf 125–130° (HELPER, Helv. 6, 796). — Krystalle. F: 176°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und Fehlingsche Lösung erst in der Wärme.

Diazid $C_{11}H_{16}O_2N_6 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO \cdot N_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. B. Aus dem Dihydrazid beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung (HELPER, Helv. 6, 797). — Explodiert bei Wasserbadtemperatur.

b) **trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β -propionsäure]-(2)** $C_{11}H_{18}O_4 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\textstyle |}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

B. Durch Hydrierung von o-Phenylen-essigsäure- β -propionsäure-diäthylester in Gegenwart von Platinmohr unter 2–2½ Atm. Druck und Verseifen des entstandenen Diäthylesters mit Alkalilauge (EISENLOHR, POLENSKE, B. 57, 1642, 1643; vgl. HÜCKEL, GOTH, B. 58, 448). In geringer Menge beim Erhitzen von trans-Dekalon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol im Rohr auf 190–200° (HÜCKEL, GOTH, B. 58, 450). — Krystalle (aus Wasser). F: 115–116° (H., G.), 116° (EL., P.). — Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° größtenteils unverändert (H., G.).

Eine von EISENLOHR, POLENSKE (B. 57, 1643) als trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β -propionsäure]-(2) angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 145° konnten HÜCKEL, GOTH (B. 58, 448) nicht wieder erhalten.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{24} : 199° (EISENLOHR, POLENSKE, B. 57, 1643), 194° (HÜCKEL, GOTH, B. 58, 450). D_4^{10} : 1,0209; $n_D^{15.4}$: 1,4611 (H., G.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad trans-Dekalon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (H., G.).

7. **Cyclohexan-essigsäure-(1)-[α -propionsäure]-(1), α -Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)** $C_{11}H_{18}O_4 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2H \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H \end{array}$. B. Beim Behandeln von α -Methyl- α' -dicyan-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-methylimid (Syst. Nr. 3369) mit Schwefelsäure (KON, THORPE, Soc. 121, 1801). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Benzol + Benzin). F: 144–145°. Löslich in Benzol.

8. **3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)** $C_{11}H_{18}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (E I 340). B. Durch Hydrolyse von 3-Methyl- α -cyan-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid (Syst. Nr. 3367) mit konz. Schwefelsäure (KANDIAH, LINSTEAD, Soc. 1929, 2152–2153).

9. **4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)** $C_{11}H_{18}O_4 =$
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (E I 340). B. Analog der vorangehenden Verbindung (KANDIAH, LINSTEAD, Soc. 1929, 2153).

10. **Cyclopentan-essigsäure-(1)-[α-buttersäure]-(1), α-Äthyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)** $C_{11}H_{18}O_4 =$ $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH(C_2H_5) \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot CO_2H \end{array}$. B. Durch Kondensation von α-Äthyl-α-Δ¹-cyclopentenyl-aceton (E II 7, 83) mit Natriummalonester und nachfolgende Oxydation mit Natriumhypobromit (KON, NARAYANAN, Soc. 1927, 1544). — $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$.

11. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3), Homocampfersäure** $C_{11}H_{18}O_4 =$ $\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot CO_2H \\ C(CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$. Rechtsdrehende Form (H 765). B. Beim Kochen von Isonitrosohomocampfer (E II 7, 560) mit Acetylchlorid und nachfolgenden Verseifen mit 40%iger Kalilauge (LAFWORTH, ROYLE, Soc. 117, 749).

Höhererschmelzender Monoäthylester, Homocampfersäure-β-äthylester $C_{13}H_{22}O_4 =$ $\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ (H 766). F: 80,5—81° (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 342).

Niedrigerschmelzender Monoäthylester, Homocampfersäure-α-äthylester $C_{13}H_{22}O_4 =$ $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot CO_2H \\ C(CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$ (H 766). Krystalle (aus Benzol). F: 56—56,5° (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 329 Anm. 3). $[\alpha]_D^{17}$: +55,8° (absol. Alkohol; c = 4).

Homocampfersäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_5H_8(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 766). B. Durch Erwärmen von Homocampfersäure-α-äthylester mit Thionylchlorid und mit absol. Alkohol (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 330). Zur Bildung durch Erhitzen von Camphocarbonsäure-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung (H 766, Z. 2 v. o.) vgl. RUZICKA, Helv. 3, 753. — Kp_{120} : 205—210°; Kp_{17} : 175° (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 330, 330 Anm.); Kp_{12} : 170—172° (R.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, zuletzt bei 150—160°, 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan und 1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) und deren Äthylester (P., C. r. 174, 1236; A. ch. [9] 20, 333, 340). Geht beim Kochen mit Natrium in Xylol wieder in Camphocarbonsäure-äthylester über (R.).

Homocampfersäure-β-phenylester $C_{17}H_{22}O_4 =$ $\begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \\ C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erwärmen von Homocampfersäure-α-äthylester-β-phenylester mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° bis 153°. $[\alpha]_D^{18}$: +24,8° (absol. Alkohol; c = 2,7). Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Alkohol. — Wird durch Natrium und Alkohol bei 150° teils zu (nicht einheitlicher) 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-cyclopentan-essigsäure-(3) reduziert, teils zu Homocampfersäure verseift.

Homocampfersäure-α-äthylester-β-phenylester $C_{19}H_{26}O_4 =$ $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \\ C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Behandeln von Homocampfersäure-α-äthylester mit Thionylchlorid und Erwärmen des erhaltenen Chlorids mit Natriumphenolat in Benzol auf dem Wasserbad (PALFRAY, C. r. 174, 1235; A. ch. [9] 20, 331). — Blättchen (aus Alkohol). F: 51—51,5°. Kp_{13} : 226° (korr.). $[\alpha]_D^{18}$: +27,6° (absol. Alkohol; c = 10). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol bis auf 150° 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan und 1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (P., C. r. 174, 1236; A. ch. [9] 20, 337).

Homocampfersäure-α-nitril, Cyancampfersäure $C_{11}H_{17}O_2N =$ $\begin{array}{c} NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot CO_2H \\ C(CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$ (H 767). Die Angaben von MINGUIN (A. ch. [6] 30, 522; [7] 2, 394; H 767) über Bildung bei kurzem Erwärmen von 3-Cyan-campfer mit alkoh. Kalilauge ließen sich nicht bestätigen (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 318).

Homocampfersäure-β-methylester-α-nitril, Cyancampfersäure-methylester $C_{12}H_{19}O_2N =$ $\begin{array}{c} NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$ (H 767). Bei der Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Bromwasserstoffsäure erhält man neben Benzoylcampfersäure-methylester (vgl. HALLER, WEIMANN, C. r. 144 [1907], 299) ein Ketimid-hydrobromid (F: ca. 180°), das beim Umkrystallisieren aus Alkohol in linksdrehendes 1.1.2-Trimethyl-2-benzoyl-5-phenacyl-cyclopentan (E II 7, 750) übergeht (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, C. r. 180, 884). Bei der analogen Umsetzung mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid erhält man Benzoylcampfersäure-methylester, 1.1.2-Trimethyl-5-cyanmethyl-2-benzoyl-cyclopentan und geringe Mengen einer Verbindung $C_{17}H_{23}ON$ (Blättchen aus Äther + Ligroin; F: 195—197°) (H., S.-L.).

Homocamphersäure- β -äthylester- α -nitril, Cyancampholsäure-äthylester $C_{13}H_{21}O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \text{ (H 767). B. Durch Umsetzung von Cyancamphol-} \\ \text{säure-chlorid mit absol. Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 318). —} \\ \text{Kp}_{13}: 169^\circ. \text{ — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei } 150\text{—}160^\circ \text{ 1.2.2-Trimethyl-} \\ \text{1-oxymethyl-3-[}\beta\text{-amino-äthyl]-cyclopentan (Syst. Nr. 1823).}$$

Homocamphersäure- β -o-tolyester- α -nitril, Cyancampholsäure-o-tolyester $C_{18}H_{23}O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3. \text{ B. Beim Erhitzen von 3-Cyan-campher mit} \\ \text{o-Kresol und etwas Natrium im Rohr auf } 200\text{—}220^\circ \text{ (PALFRAY, C. r. 172, 981; A. ch. [9] 20,} \\ \text{313). Aus Cyancampholsäurechlorid und o-Kresol-natrium in Benzol oder Xylol (P., A. ch.} \\ \text{[9] 20, 317). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: } 44\text{—}45^\circ. \text{ Kp}_{14}: 247^\circ \text{ (korr.). } [\alpha]_D^{25}: +21,6^\circ \\ \text{(absol. Alkohol; c = 9). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.}$$

Homocamphersäure- β -m-tolyester- α -nitril, Cyancampholsäure-m-tolyester $C_{18}H_{23}O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3. \text{ B. Beim Erhitzen von 3-Cyan-campher mit} \\ \text{m-Kresol und etwas Natrium im Rohr auf } 200\text{—}220^\circ \text{ (PALFRAY, C. r. 172, 981; A. ch. [9] 20,} \\ \text{314). — Krystalle (aus Äther). F: } 104\text{—}105^\circ. \text{ Kp}_{18}: 248\text{—}249^\circ. [\alpha]_D^{25}: +26,2^\circ \text{ (absol. Alkohol;} \\ \text{c = 10), } +26,1^\circ \text{ (Benzol; c = 10,5).}$$

Homocamphersäure- β -p-tolyester- α -nitril, Cyancampholsäure-p-tolyester $C_{18}H_{23}O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3. \text{ B. Analog der vorangehenden Verbindung} \\ \text{(PALFRAY, C. r. 172, 981; A. ch. [9] 20, 315). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: } 119^\circ \\ \text{bis } 120^\circ. \text{ Kp}_{20}: 254^\circ \text{ (korr.). } [\alpha]_D^{25}: +17,5^\circ \text{ (Benzol; c = 5,7). Sehr schwer löslich in Äther und} \\ \text{Alkohol, leicht in Benzol. Gibt mit 20%iger Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.}$$

Homocamphersäure- β -chlorid- α -nitril, Cyancampholsäure-chlorid $C_{11}H_{18}ONCl = NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3) \cdot COCl. \text{ B. Aus Cyancampholsäure und Thionylchlorid (PAL-} \\ \text{FRAY, A. ch. [9] 20, 317). — Ist nicht näher beschrieben.}$$

Homocamphersäure- β -amid- α -nitril, Cyancampholsäure-amid $C_{11}H_{18}ON_2 = NC \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2. \text{ B. Durch Eintragen von Cyancampholsäure-chlorid in} \\ \text{konz. Ammoniak unter Rühren (PALFRAY, A. ch. [9] 20, 326). — Krystalle (aus absol. Alkohol).} \\ \text{F: } 174,5\text{—}175,5^\circ. [\alpha]_D^{25}: 85,6^\circ \text{ (absol. Alkohol; c = 1). Leicht löslich in heißem absolutem} \\ \text{Alkohol, schwer in Äther.}$$

12. **1.1.5 - Trimethyl - cyclopentan - carbonsäure - (2) - essigsäure - (2) (?)**,
 Campholcarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CO_2H)(CH_2 \cdot CO_2H) \\ | \\ H_2C \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3)_2(?)$. Zur Konstitution
 vgl. HOUBEN, PFANKUCH, A. 489 [1931], 198; BREDT-SAVELSBERG, B. 65 [1932], 5. — B. Beim
 Verschmelzen von Campher-carbonsäure-(4) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 230°
 bis 250° (HOUBEN, PFANKUCH, B. 59, 2297). — Krystalle (aus Xylol oder Wasser). F: 197°
 bis 198° (H., Pf.). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das entsprechende Anhydrid (Syst.
 Nr. 2476) (H., Pf.).

13. **1.2.2.3 - Tetramethyl - cyclopentan - dicarbonsäure - (1.3), 3 - Methyl-
 camphersäure** $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CH_3)_2$ (E I 340). B. Durch Oxydation
 von in Benzol gelöstem 4-Methyl-bornylen (E II 5, 112, 762) mit 1%iger Kaliumpermanganat-
 Lösung (BRJUSSOWA, Ж. 59, 657; C. 1928 I, 1030). — Umwandlung in das Anhydrid erfolgt
 auch beim Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor (NAMETKIN, BB., A. 459, 164; Ж. 60, 265).

14. **1.1-Dimethyl-cyclobutan-essigsäure-(2)-[α -propionsäure]-(4), Homo-
 pinocamphersäure** $C_{11}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Durch
 Oxydation von 1.1-Dimethyl-4-[β -oxo-isopropyl]-cyclobutan-essigsäure-(2) („Homopinocampher-
 aldehydsäure“) mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (RUZICKA, TREBLER, Helv. 4,
 674). — Glasige Masse; beginnt bei langem Aufbewahren zu krystallisieren. — Das beim Erhitzen
 mit Acetanhydrid auf $150\text{—}160^\circ$ entstehende, nicht näher beschriebene Anhydrid gibt bei

15-stdg. Erhitzen auf 160° und nachfolgendem Destillieren unter vermindertem Druck sehr geringe Mengen dl-Pinocamphon (E II 7, 89).

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_4H_9(CH_2)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Homopinocampfersäure und Äthyljodid in siedendem Äther (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 4, 675). — Flüssigkeit. Kp_1 : 130°; $Kp_{0,2}$: 120°. — Reagiert nicht mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Liefert beim Erhitzen mit 1 Atom-Gew. Natrium in Xylol und mehrstündigen Kochen des entstandenen Pinocamphoncarbonsäure-esters mit 15%iger Salzsäure geringe Mengen dl-Pinocamphon. [AMMERLAHN]

8. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_4$.

1. **4-Cyclohexyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), [γ -Cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 88—89°. — Geht bei ca. 115° in δ -Cyclohexyl-n-valeriansäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ -Cyclohexyl-propylbromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_1 : 153,5—154°. D_4^{20} : 0,9870. n_D^{20} : 1,4489.

2. **1-Cyclohexyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-hexahydrobenzyl-malonsäure** $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 127,5—130°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α -Hexahydrobenzyl-buttersäure.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit Äthylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — $Kp_{4,5}$: 143—145°. D_4^{20} : 1,0104. n_D^{20} : 1,4542.

3. **Cyclohexan-essigsäure-(1)-[α -buttersäure]-(1), α -Äthyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)** $C_{12}H_{20}O_4 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. *B.* Durch Hydrolyse von α -Äthyl- α -dicyan-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid oder -äthylimid mit Schwefelsäure (KON, THORPE, *Soc.* 121, 1802). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 187°. Unlöslich in Benzol.

4. **5-Cyclopentyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), [δ -Cyclopentyl-butyl]-malonsäure** $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Krystalle (aus Benzol). F: 121—124° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in ε -Cyclopentyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von δ -Cyclopentyl-butylbromid mit Natriummalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{2,2}$: 154—160°. D_4^{20} : 0,9934. n_D^{20} : 1,4493.

5. **1-Cyclopentyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure** $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 141—143° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in α -Äthyl- γ -cyclopentyl-buttersäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β -Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-äthylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{1,9}$: 126—129°. D_4^{20} : 0,9924. n_D^{20} : 1,4511.

6. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[β -propionsäure]-(3), Hydrocampherylessigsäure** $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 768). Siedet unter 20 mm Druck bei 260—270° (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 746). — Liefert bei langsamer Destillation des Bleisalzes im Kohlendioxidstrom oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, mehrtägigen Aufbewahren bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Destillieren unter 12—20 mm Druck Homocampher (E II 7, 112).

Monomethylester $C_{13}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ (?). *B.* s. beim Dimethylester. — Nadeln. Kp_{10} : 202—212° (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 747).

Dimethylester $C_{14}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen des Monomethylesters durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Hydrocampherylessigsäure in siedendem Äther (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 747). — Erstarrt bei

tiefer Temperatur krystallinisch. F: ca. 25°. Kp₂₀: 175°. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Natriummethylat auf ca. 100° einen bicyclischen Ketonsäureester, der mit Eisenchlorid eine rote Färbung gibt.

7. **1 - Cyclopropyl - heptan - dicarbonsäure - (2.2), n - Amyl - [cyclopropyl-methyl]-malonsäure** $C_{15}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Amylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — Kp_{1,7}: 122—125°. D₄²⁰: 0,9770. n_D²⁰: 1,4459. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen α -Cyclopropylmethyl-önanthsäure.

8. **1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)** $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) **cis-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)** $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei kurzem Kochen von 1-Methyl-1-n-hexyl-2,3-dicyan-cyclopropan mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1829). Isolierung erfolgt durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid, Auflösen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2476) in verd. Kalilauge und Ansäuern. — Nadeln (aus Benzol). F: 106—107° (Zers.).

b) **trans-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)** $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. B. Beim Kochen des Monoamids oder des Diamids mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1829). — $AgC_{12}H_{19}O_4$.

Monoamid $C_{12}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Neben dem Diamid und geringen Mengen cis-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) bei kurzem Kochen des Dinitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1828). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207°. — Liefert bei weiterer Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge die freie Säure.

Diamid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO \cdot NH_2)_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 277° (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1828). — Liefert bei weiterer Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge die freie Säure.

Dinitril, 1-Methyl-1-n-hexyl-2,3-dicyan-cyclopropan $C_{12}H_{18}N_2 = C_6H_{13} \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH \cdot CN \\ CH \cdot CN \end{matrix}$.

Enthält wahrscheinlich geringe Mengen der cis-Form. — B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-1-n-hexyl-2,3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Wasser im Rohr auf 180° (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1828). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp₁₇: 206°. — Liefert bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge das Monoamid und das Diamid der trans-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und geringe Mengen cis-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3).

9. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{22}O_4$.

1. **5 - Cyclohexyl - pentan - dicarbonsäure - (1.1), [δ - Cyclohexyl - butyl]-malonsäure** $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 118—119°. — Geht bei ca. 145° in ε -Cyclohexyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von δ -Cyclohexyl-butylbromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp₅: 169—170°. D₄²⁰: 0,9787. n_D²⁰: 1,4500.

2. **1 - Cyclohexyl - pentan - dicarbonsäure - (2.2), Propyl-hexahydrobenzyl-malonsäure** $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 143—147°. — Geht bei ca. 170° in α -Hexahydrobenzyl-n-valeriansäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_5$. B. Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit Propylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp₅: 154—155°. D₄²⁰: 1,0062. n_D²⁰: 1,4529.

3. **1-Cyclohexyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Äthyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure** $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 114—115°. — Geht bei ca. 140° in α-Äthyl-γ-cyclohexyl-buttersäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-äthylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_2 : 146—148°. D_4^{25} : 0,9907. n_D^{25} : 1,4502.

4. **1.1.3-Trimethyl-3-äthyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(2.2)** $C_{13}H_{22}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} CH_2 \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \end{array} C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \end{array} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel 2.6-Dibrom-2.6-dimethyl-octan (E II 1, 131).

5. **1-Cyclopentyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), Propyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure** $C_{13}H_{22}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 137—138° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in Propyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-propylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{1,7}$: 134—135°. D_4^{25} : 0,9873. n_D^{25} : 1,4510.

6. **1-Cyclopropyl-octan-dicarbonsäure-(2.2), n-Hexyl-cyclopropylmethylmalonsäure** $C_{13}H_{22}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} H_2C \\ | \quad \quad | \\ H_2C \end{array} \begin{array}{c} CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Hexylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,9}$: 139—142°. D_4^{25} : 0,9685. n_D^{25} : 1,4470. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Hexyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

10. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{24}O_4$.

1. **ε-[1-Carboxy-cycloheptyl]-n-capronsäure, α,α-Hexamethylen-kork-säure** $C_{14}H_{24}O_4 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ [CH_2]_5 \cdot CO_2H \end{array}$. B. Neben Hexamethylenmalonsäure bei der Oxydation von 1.1-Hexamethylen-cyclooctanon-(2) (E II 7, 120) mit Salpetersäure (D: 1,40) bei 100° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* 186, 768). — Prismen (aus Benzol). F: 116°. Sehr schwer löslich in Salpetersäure. — $Ag_2C_{14}H_{22}O_4$.

2. **6-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(1.1), [ε-Cyclohexyl-n-amy]-malonsäure** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 111—112°. — Geht bei ca. 140° in ζ-Cyclohexyl-önanthsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von ε-Cyclohexyl-n-amylobromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_6 : 186—187°. D_4^{25} : 0,9717. n_D^{25} : 1,4509.

3. **1-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(1.1), n-Amyl-cyclohexyl-malonsäure** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Amylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_2 : 121—125°. D_4^{25} : 0,9850. n_D^{25} : 1,4553. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Cyclohexyl-önanthsäure.

4. **1-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(2.2), Butyl-hexahydrobenzylmalonsäure** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 132—134°. — Geht bei ca. 160° in α-Hexahydrobenzyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit Butylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — $Kp_{4,5}$: 157—159°. D_4^{25} : 0,9910. n_D^{25} : 1,4548.

5. **1-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), Propyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Propyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 132—133°. — Geht bei ca. 160° in Propyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von β -Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-propylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_6 : 153—156°. D_4^{25} : 0,9813. n_D^{25} : 1,4518.

6. **6-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 143°. — Geht bei ca. 170° in Äthyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von γ -Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-äthylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4 : 149—151°. D_4^{25} : 0,9797. n_D^{25} : 1,4528.

7. **1-Cyclopentyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), Butyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure** $C_{14}H_{24}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 139—140,5° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in Butyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{32}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β -Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-butylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{1,8}$: 136—140°. D_4^{25} : 0,9783. n_D^{25} : 1,4523.

8. **1-Cyclopropyl-nonan-dicarbonsäure-(2.2), n-Heptyl-cyclopropylmethylmalonsäure** $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{16}H_{32}O_4 = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethylmalonester mit n-Heptylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,7}$: 146—149°. D_4^{25} : 0,9613. n_D^{25} : 1,4481. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Heptyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

11. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{26}O_4$.

1. **6-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(1.1), [ζ -Cyclohexyl-n-hexyl]-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 114—115°. — Geht bei ca. 140° in η -Cyclohexyl-caprylsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von ζ -Cyclohexyl-n-hexylbromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_4 : 192—193°. D_4^{25} : 0,9647. n_D^{25} : 1,4522.

2. **1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(1.1), n-Hexyl-cyclohexyl-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Hexylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_2 : 126—130°. D_4^{25} : 0,9755. n_D^{25} : 1,4559. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α -Cyclohexyl-caprylsäure.

3. **1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(2.2), n-Amyl-hexahydrobenzylmalonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — F: 132—135°. — Geht bei ca. 160° in α -Hexahydrobenzyl-önanthsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Amylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_4 : 159—160°. D_4^{25} : 0,9853. n_D^{25} : 1,4558.

4. **1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), Butyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Butyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 135—136°. — Geht bei ca. 160° in Butyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β -Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-butylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4 : 144—147°. D_4^{25} : 0,9714. n_D^{25} : 1,4531.

5. **1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(4.4), Propyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 130°. — Geht bei ca. 155° in α-Propyl-δ-cyclohexyl-n-valeriansäure über.

Diäthylester $C_{15}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-propylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4 : 155–156°. D_4^{20} : 0,9743. n_D^{20} : 1,4531.

6. **7-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 136°. — Geht bei ca. 160° in Äthyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{15}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von δ-Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-äthylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4 : 165–167°. D_4^{20} : 0,9704. n_D^{20} : 1,4536.

7. **1-Cyclopentyl-octan-dicarbonsäure-(1.1), n-Heptyl-cyclopentyl-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{15}H_{34}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit n-Heptylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_1 : 143–146°. D_4^{20} : 0,9749. n_D^{20} : 1,4548. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160–180° α-Cyclopentyl-pelargonsäure.

8. **1-Cyclopentyl-octan-dicarbonsäure-(3.3), n-Amyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 124–127° (unkorr.). — Geht bei 160–180° in n-Amyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{15}H_{34}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-n-amylnalmonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{1,1}$: 148–150°. D_4^{20} : 0,9688. n_D^{20} : 1,4526.

9. **1-Cyclopropyl-decan-dicarbonsäure-(2.2), n-Octyl-[cyclopropyl-methyl]-malonsäure** $C_{15}H_{26}O_4 = \begin{array}{c} H_3C \\ | \\ H_3C-CH-CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{15}H_{34}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malmonester mit n-Octylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,3}$: 149–154°. D_4^{20} : 0,9559. n_D^{20} : 1,4491. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Octyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

12. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{28}O_4$.

1. **1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(1.1), n-Heptyl-cyclohexyl-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Heptylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_2 : 135–139°. D_4^{20} : 0,9685. n_D^{20} : 1,4562. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Cyclohexyl-pelargonsäure.

2. **1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(2.2), n-Hexyl-hexahydrobenzyl-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{12} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{12} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Hexylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — $Kp_{2,5}$: 160–163°. D_4^{20} : 0,9721. n_D^{20} : 1,4544. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Hexahydrobenzyl-caprylsäure.

3. **1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(3.3), n-Amyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, n-Amyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 125° bis 126°. — Geht bei ca. 150° in n-Amyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-n-amylnalmonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_5 : 174–176°. D_4^{20} : 0,9644. n_D^{20} : 1,4537.

4. **1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(4.4), Butyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 138°. — Geht bei ca. 165° in Butyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von γ -Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-butylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4 : 160—161°. D_4^{25} : 0,9620. n_D^{25} : 1,4534.

5. **1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(5.5), Propyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 140°. — Geht bei ca. 165° in Propyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von δ -Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-propylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4 : 173—175°. D_4^{25} : 0,9695. n_D^{25} : 1,4538.

6. **1-Cyclopentyl-nonan-dicarbonsäure-(1.1), n-Octyl-cyclopentyl-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit n-Octylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_1 : 160—165°. D_4^{25} : 0,9659. n_D^{25} : 1,4553. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—180° α -Cyclopentyl-caprinsäure.

7. **1-Cyclopentyl-nonan-dicarbonsäure-(3.3), n-Hexyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 129,5—130° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in n-Hexyl-[β -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β -Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-n-hexylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_1 : 157—162°. D_4^{25} : 0,9624. n_D^{25} : 1,4531.

8. **1-Cyclopropyl-undecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Nonyl-cyclopropyl-methyl-malonsäure** $C_{16}H_{28}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Nonylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,5}$: 165—168°. D_4^{25} : 0,9512. n_D^{25} : 1,4503. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Nonyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

13. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{30}O_4$.

1. **1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(1.1), n-Octyl-cyclohexyl-malonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Octylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_2 : 144—148°. D_4^{25} : 0,9638. n_D^{25} : 1,4564. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen α -Cyclohexyl-n-caprinsäure.

2. **1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(2.2), n-Heptyl-hexahydrobenzyl-malonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Heptylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_5 : 183—185°. D_4^{25} : 0,9679. n_D^{25} : 1,4560. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen α -Hexahydrobenzyl-pelargonsäure.

3. **1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(3.3), n-Hexyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, n-Hexyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β -Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-n-hexylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.*

49, 2937). — K_p : 188—191°. D_4^{20} : 0,9569. n_D^{20} : 1,4539. — Liefert beim Verseifen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Hexyl- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure.

4. **1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(4.4), n-Amyl- $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 148°. — Geht bei ca. 175° in n-Amyl- $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von γ -Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-n-amylnmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — K_p : 178—180°. D_4^{20} : 0,9603. n_D^{20} : 1,4549.

5. **1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(5.5), Butyl- $[\delta$ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure, ϵ -Cyclohexyl-dibutylmalonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 113°. — Geht bei ca. 140° in α -Butyl- ϵ -cyclohexyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von δ -Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-butylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — K_p : 175—177°. D_4^{20} : 0,9563. n_D^{20} : 1,4546.

6. **1-Cyclopentyl-decan-dicarbonsäure-(1.1), n-Nonyl-cyclopentyl-malonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit n-Nonylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — K_p : 152—155°. D_4^{20} : 0,9617. n_D^{20} : 1,4567. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—180° n-Nonyl-cyclopentyl-essigsäure.

7. **1-Cyclopentyl-decan-dicarbonsäure-(3.3), n-Heptyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β -Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-n-heptylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — K_p : 172—174°. D_4^{20} : 0,9563. n_D^{20} : 1,4541. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—180° n-Heptyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure.

8. **1-Cyclopropyl-dodecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Decyl- $[\text{cyclopropyl-methyl}]$ -malonsäure** $C_{17}H_{30}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Decylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — K_p : 162—166°. D_4^{20} : 0,9460. n_D^{20} : 1,4510. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Decyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

14. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{32}O_4$.

1. **1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(1.1), n-Nonyl-cyclohexyl-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexyl-malonester mit n-Nonylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — K_p : 149—154°. D_4^{20} : 0,9574. n_D^{20} : 1,4567. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α -n-Nonyl-cyclohexyl-essigsäure.

2. **1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(2.2), n-Octyl-hexahydrobenzyl-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Octylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — K_p : 178—181°. D_4^{20} : 0,9612. n_D^{20} : 1,4570. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α -Hexahydrobenzyl-caprinsäure.

3. **1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(3.3), n-Heptyl- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, n-Heptyl- $[\text{hexahydro-}\beta$ -phenäthyl]-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von β -Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-n-heptylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937).

— K_{P_2} : 171—173°. D_4^{20} : 0,9527. n_D^{20} : 1,4545. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts *n*-Heptyl- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure.

4. **1 - Cyclohexyl - decan - dicarbonsäure - (4.4), *n* - Hexyl - $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F : 134°. — Geht bei ca. 160° in *n*-Hexyl- $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von γ -Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-*n*-hexylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — K_{P_4} : 189—191°. D_4^{20} : 0,9501. n_D^{20} : 1,4551.

5. **1 - Cyclohexyl - decan - dicarbonsäure - (5.5), *n* - Amyl - $[\delta$ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F : 64°. — Geht beim Erhitzen in *n*-Amyl- $[\delta$ -cyclohexyl-butyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von δ -Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-*n*-amylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — K_{P_5} : 191—193°. D_4^{20} : 0,9530. n_D^{20} : 1,4559.

6. **1 - Cyclopentyl - undecan - dicarbonsäure - (1.1), *n* - Decyl - cyclopentyl-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit *n*-Decylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — K_{P_1} : 169—171°. D_4^{20} : 0,9560. n_D^{20} : 1,4571. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts *n*-Decyl-cyclopentylessigsäure.

7. **1-Cyclopentyl-undecan-dicarbonsäure-(3.3), *n* - Octyl - $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β -Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-*n*-octylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $K_{P_{1,2}}$: 182—184°. D_4^{20} : 0,9524. n_D^{20} : 1,4548. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts *n*-Octyl- $[\beta$ -cyclopentyl-äthyl]-essigsäure.

8. **1 - Cyclopropyl - tridecan - dicarbonsäure - (2.2), *n* - Undecyl - cyclopropyl-methyl-malonsäure** $C_{18}H_{32}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit *n*-Undecylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — K_{P_3} : 186—189°. D_4^{20} : 0,9419. n_D^{20} : 1,4519. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts *n*-Undecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

15. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{34}O_4$.

1. **1 - Cyclohexyl - undecan - dicarbonsäure - (1.1), *n* - Decyl - cyclohexyl-malonsäure** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit *n*-Decylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — K_{P_2} : 157—161°. D_4^{20} : 0,9540. n_D^{20} : 1,4570. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α -Cyclohexyl-laurinsäure.

2. **1 - Cyclohexyl - undecan - dicarbonsäure - (3.3), *n* - Octyl - $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, *n*-Octyl- $[\text{hexahydro-}\beta\text{-phenäthyl}]$ -malonsäure** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F : 108° bis 109°. — Geht bei ca. 135° in *n*-Octyl- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β -Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-*n*-octylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — K_{P_7} : 213—216°. D_4^{20} : 0,9449. n_D^{20} : 1,4550.

3. **1-Cyclohexyl-undecan-dicarbonsäure-(4.4), n-Heptyl-[\gamma-cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 99°. — Geht bei ca. 125° in n-Heptyl-[\gamma-cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von \gamma-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-n-heptylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_5 : 209—210°. D_4^{25} : 0,9471. n_D^{25} : 1,4554.

4. **1-Cyclohexyl-undecan-dicarbonsäure-(5.5), n-Hexyl-[\delta-cyclohexyl-butyl]-malonsäure** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von \delta-Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-n-hexylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4 : 194—196°. D_4^{25} : 0,9514. n_D^{25} : 1,4572. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Hexyl-[\delta-cyclohexyl-butyl]-essigsäure.

5. **1-Cyclopropyl-dodecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Undecyl-cyclopentyl-malonsäure** $C_{19}H_{34}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_5H_9 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclopentyl-malonester mit n-Undecylbromid (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_1 : 186—189°. D_4^{25} : 0,9522. n_D^{25} : 1,4580. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Undecyl-cyclopentyl-essigsäure.

6. **1-Cyclopropyl-tetradecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Dodecyl-cyclopropyl-methyl-malonsäure** $C_{19}H_{34}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ CH \\ | \\ H_2C \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Dodecylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — Kp_1 : 183—187°. D_4^{25} : 0,9395. n_D^{25} : 1,4526. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Dodecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

16. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{36}O_4$.

1-Cyclohexyl-dodecan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, n-Undecyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester $C_{24}H_{44}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Undecylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_2 : 170—175°. D_4^{25} : 0,9532. n_D^{25} : 1,4574. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts \alpha-n-Undecyl-cyclohexyl-essigsäure.

17. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{38}O_4$.

1. **1-Cyclohexyl-tridecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Dodecyl-cyclohexyl-malonsäure** $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{25}H_{46}O_4 = C_6H_{11} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Dodecylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_2 : 185—189°. D_4^{25} : 0,9466. n_D^{25} : 1,4589. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Dodecyl-cyclohexyl-essigsäure.

2. **1-Cyclopropyl-hexadecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Tetradecyl-cyclopropylmethyl-malonsäure** $C_{21}H_{38}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ CH \\ | \\ H_2C \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{25}H_{46}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Tetradecylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{1,2}$: 192—195°. D_4^{25} : 0,9377. n_D^{25} : 1,4530. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Tetradecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure. [GRIMM]

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.1. Dicarbonsäuren $C_6H_6O_4$.

Cyclopropen-(2)-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_6O_4 = HC \begin{array}{c} \diagup CH \cdot CO_2H \\ | \\ \diagdown C \cdot CO_2H \end{array}$. B. Neben anderen

Verbindungen beim Kochen von α,β -Dibrom-glutarsäure mit 2n-Natriumcarbonat-Lösung oder 6n-methylalkoholischer Kalilauge (FARMER, INGOLD, Soc. 119, 2011, 2013, 2015, 2017) und bei analoger Behandlung von α -Brom-glutaminsäure-diäthylester (F., I., Soc. 119, 2011, 2019, 2020). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 184° (F., I., Soc. 119, 2015). — Reduziert alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte (F., I., Soc. 119, 2015). Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor inakt. trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 514) (F., I., Soc. 119, 2015). Beim Kochen mit sehr konzentrierter alkoholischer Kalilauge entstehen α -Oxo-glutarsäure, Bernsteinsäure und andere Verbindungen (F., I., Soc. 119, 2008, 2020). Läßt sich durch Behandeln mit Acetylchlorid nicht in ein Anhydrid überführen (F., I., Soc. 119, 2015).

2. Dicarbonsäuren $C_6H_6O_4$.

1. **Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)** $C_6H_6O_4 = \begin{array}{c} H_2C-C \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C-C \cdot CO_2H \end{array}$ (H 769). B. In sehr geringer Menge beim Kochen von niedrigerschlitzendem α,α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester oder von niedrigerschlitzendem α,α' -Dijod-adipinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, Soc. 119, 957, 968).

Dimethylester $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 769). B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure (INGOLD, Soc. 119, 968).

2. **2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)** $C_6H_6O_4 = CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH \cdot CO_2H \\ | \\ \diagdown C \cdot CO_2H \end{array}$

Zur Konstitution der nachfolgend beschriebenen Säuren und ihrer Ester vgl. KON, NANJ1, Soc. 1932, 2558.

a) **Rechtsdrehende 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)** $C_6H_6O_4 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2H)_2$. B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinin (FEIST, A. 486, 139, 141; GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 466). — F: 200° (F.). $[M]_D^{25}$: $+116^\circ$ (Alkohol) (G., I., Th.); FEIST gibt für verschiedene Präparate $[\alpha]_D$: $+265,7^\circ$, $+215^\circ$ und $+179,8^\circ$ an. — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_6O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 157° (F.).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der rechtsdrehenden Säure (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 466). — F: $55-56^\circ$. $[M]_D^{25}$: $+213^\circ$ (Alkohol). — Gibt mit gleichen Teilen des linksdrehenden Diäthylesters den inakt. Diäthylester. Zum Verhalten bei der Destillation unter Atmosphärendruck vgl. die Angaben beim inakt. Diäthylester (S. 556).

b) **Links-drehende 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)** $C_6H_6O_4 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2H)_2$. B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (FEIST, A. 486, 141; GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 466). — $[M]_D^{25}$: -128° (Alkohol) (G., I., Th.; vgl. a. F.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_6O_4$. F: 156° (F.).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der linksdrehenden Säure (GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 466). — F: $55-56^\circ$. $[M]_D^{25}$: -221° (Alkohol). — Gibt mit gleichen Teilen des rechtsdrehenden Diäthylesters den inakt. Diäthylester. Zum Verhalten bei der Destillation unter Atmosphärendruck vgl. die Angaben beim inakt. Diäthylester (S. 556).

c) **Inakt. Form, dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)** $C_6H_6O_4 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2H)_2$ (H 769). B. Zur Bildung durch Einw. von Kalilauge auf Bromisodesshydracetat-äthylester vgl. a. FEIST, A. 486, 138; GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 348. Entsteht ferner neben anderen Produkten beim Erhitzen von α,α' -Dibrom- β -methyl-glutarsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (INGOLD, Soc. 121, 2693). Durch Einw. von 10% iger Kalilauge auf 3-Brom-2-methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (S. 556) bei Zimmertemperatur (G., I., Th., Soc. 123, 3356). — Nadeln (aus Xylol oder durch Sublimation). F: 200° ; zersetzt sich bei 220° (G., I., Th., Soc. 123, 349).

Läßt sich mit Hilfe von Chinin oder Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (FEIST, A. 486, 139, 141; GOSS, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 466). Liefert bei der Einw. von sodaalkalischer Permanganat-Lösung Malonsäure (G., I., Th., Soc. 123, 361; vgl. F., A. 486, 150). Beim Behandeln mit Ozon in Essigester unter Kühlung bildet sich ein Ozonid $C_6H_6O_7$, das bei der Spaltung mit kaltem Wasser Oxalsäure und Essigsäure liefert (F., A. 486, 151).

Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in neutraler wäßriger Lösung entstehen 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2°) (F: 147°) (S. 517) und 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2°) (F: 108°) (S. 516) (F., A. 436, 147). Gibt bei 5-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) niedrigerschmelzende β -Methyl-glutaconsäure, bei 6-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° ein Gemisch von viel höherschmelzender und wenig niedrigerschmelzender β -Methyl-glutaconsäure (Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 356, 357). Beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid erhält man ein chlorfreies, aromatisch riechendes Öl von saurem Charakter (Kp₁₅: 111–116°) (FEIST, A. 436, 140). Liefert bei kurzem Kochen mit 64%iger Kalilauge Bernsteinsäure und wenig Essigsäure (G., I., Soc. 127, 2781). Die Reaktion mit Alkohol und Schwefelsäure führt lediglich zur Bildung des entsprechenden Diäthylesters (S. 556); das von Goss, INGOLD, THORPE (Soc. 123, 350) beobachtete Auftreten geringer Mengen eines „labilen Diäthylesters“ (Kp₂₀: 155°) und einer „Enolform des Diäthylesters“ konnte nicht bestätigt werden (KON, NANJI, Soc. 1932, 2563). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° bildet sich ein bei 185° bis 190° (20 mm) siedendes Öl (G., I., Th., Soc. 123, 349; vgl. F., A. 436, 140, 142).

Salze: FEIST, A. 436, 138. — $\text{NaHC}_6\text{H}_4\text{O}_4$. — $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$. Amorph. Ziemlich lichtbeständig. Verpufft beim Erwärmen. — Phenylhydrazinsalz $2\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$. F: 138°.

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Neben dem Dimethylester bei vorsichtiger Behandlung von inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) mit siedendem Methanol bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 467). Durch partielle Hydrolyse des Dimethylesters mit 0,66 n-methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (G., I., Th.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65°. Kp₂₀: 169°.

Inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (von Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 355 als normaler Dimethylester bezeichnet) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ (H 769). B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 123, 355; FEIST, A. 436, 129, 139; vgl. G., I., Th., Soc. 127, 462). — Nadeln (aus Ligroin). F: 33–34° (G., I., Th., Soc. 123, 355), 33–34° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, Soc. 1927, 144), 32° (F.). Kp₂₀: 122° (G., I., Th., Soc. 123, 355). D₄²⁵ (unterkühlt): 1,1373 (F.); D₄²⁰: 1,123; D₄¹⁵: 1,103; D₄¹⁰: 1,087; D₄⁵: 1,064 (S., W.). Oberflächenspannung bei 42°: 35,46, bei 63°: 32,94, bei 81°: 30,79, bei 95°: 28,98 dyn/cm (S., W.). n_D²⁵: 1,4624; n_D²⁰: 1,4652; n_D¹⁵: 1,4729; n_D¹⁰: 1,4790 (unterkühlt) (F.).

Bleibt bei der Destillation unter Atmosphärendruck größtenteils unverändert; die Bildung des von Goss, INGOLD, THORPE (Soc. 123, 355) beschriebenen „labilen Dimethylesters“ (Kp₂₀: 135°) konnte nicht beobachtet werden (KON, NANJI, Soc. 1932, 2568). Liefert beim Behandeln mit Ozon in Essigester unter Kühlung ein öliges Ozonid $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$, das bei der Spaltung mit Wasser in Oxalsäure, Oxaleessigsäure-dimethylester und Acetessigsäure-methylester zerfällt (FEIST, A. 436, 152). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium den Dimethylester der 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2°) (S. 517) (F., A. 436, 148). Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung erhält man je nach den Reaktionsbedingungen 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (F: 98°) oder 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monomethylester (F: 136°) (Syst. Nr. 1132) (G., I., Th., Soc. 123, 360, 3357; vgl. K., N., Soc. 1932, 2568); das von Goss, INGOLD, THORPE (Soc. 123, 3357) als Nebenprodukt dieser Reaktion erhaltene, von einer Enolform des 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylesters abgeleitete Salz $\text{NaC}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (gelbes Pulver; unlöslich in Äther und Benzol; an trockener Luft beständig) entsteht nach KON, NANJI (Soc. 1932, 2559) nicht. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester reagiert mit 1 Mol Natriumcyanessigsäuremethylester in Methanol unter Bildung von 1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-cyanessigsäure-(1)-trimethylester (Syst. Nr. 1022) (Goss, INGOLD, Soc. 1928, 1273). Bei der Einw. von Cyanessigsäure-methylester in überschüssiger Natriummethylat-Lösung erhält man den höherschmelzenden und den niedrigerschmelzenden Trimethylester der 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4) (Syst. Nr. 1368 a) und geringe Mengen des entsprechenden Dimethylesters sowie 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. Nr. 1132) und deren Monomethylester (G., I.).

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-monoäthylester $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Durch partielle Hydrolyse des Diäthylesters mit 0,66 n-methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 467). — F: 57°. Kp₂₀: 174°.

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-methylester-äthylester $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Zwei Präparate, die aus dem Silbersalz des Monomethylesters und Äthyljodid und aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Methyljodid in Äther erhalten wurden, bildeten unkrystallisierbare, bei 130° (20 mm) siedende Öle (Goss, INGOLD, THORPE, Soc. 127, 468).

Inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (VON GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 350 als normaler Diäthylester bezeichnet) $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 769). B. Aus dem Silbersalz der inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) und Äthyljodid in Äther (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 350, 351). Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (KON, NANJ, *Soc.* 1932, 2563; vgl. G., I., TH., *Soc.* 123, 350). — Rhomben (aus Äther). F: 38—39° (G., I., TH., *Soc.* 123, 351), 38—39° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 145), 38° (FEIST, A. 436, 139). Kp_{20} : 135° (G., I., TH., *Soc.* 123, 351); Kp_{15} : 135° (F.); Kp_{11} : 115° (K., N.). $D_4^{16.7}$: 1,0661 (unterkühlt) (G., I., TH., *Soc.* 125, 1929); D_4^{20} : 1,0651 (unterkühlt) (K., N.); D_4^{25} : 1,038; D_4^{30} : 1,024; D_4^{35} : 1,001 (S., W.). Oberflächenspannung bei 41,5°: 31,42, bei 51°: 30,33, bei 62°: 29,12, bei 77,5°: 27,52 dyn/cm (S., W.). $n_D^{15.7}$: 1,4586 (unterkühlt) (G., I., TH., *Soc.* 125, 1929); n_D^{25} : 1,4583 (unterkühlt) (K., N.); n_D^{35} : 1,4445; n_D^{45} : 1,4471; n_D^{55} : 1,4546 (F.).

Liefert beim Leiten von Ozon in eine Lösung in Chloroform und Zersetzen des entstandenen öligen Ozonids $C_{10}H_{14}O_7$ mit Wasser Acetyl-oxalelessigsäure-diäthylester (FEIST, A. 436, 152; GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 355). Die Destillation unter Atmosphärendruck führt entgegen der Angabe von GOSS, INGOLD, THORPE (*Soc.* 123, 352) nicht zur Umwandlung in einen „labilen Diäthylester“ der 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), sondern zu Butin-(1)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (KON, NANJ, *Soc.* 1932, 2560, 2565). Auch die von GOSS, INGOLD, THORPE (*Soc.* 123, 354) beobachtete Bildung des „labilen Diäthylesters“ beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure auf 100° konnte nicht bestätigt werden; der Diäthylester bleibt bei 3-stdg. Kochen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure unverändert (K., N., *Soc.* 1932, 2560, 2563). Bei längerem Behandeln des Diäthylesters mit Natriumäthylat-Lösung bei 60° entsteht nach GOSS, INGOLD, THORPE (*Soc.* 123, 354) neben geringen Mengen 3-Äthoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (F: 156°) (Syst. Nr. 1132) das (nicht isolierte) Natriumsalz einer Enolform des 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (vgl. dagegen KON, NANJ, *Soc.* 1932, 2559, 2563).

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-monoureid $C_7H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2H \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. B. Beim Kochen von 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) mit 1 Mol Harnstoff in wäBr. Lösung (FEIST, A. 436, 140). — F: 215°. Löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

3-Brom-2-methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) $C_6H_8O_4Br = CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow CBr \cdot CO_2H \\ \searrow CH \cdot CO_2H \end{array}$

B. Beim Behandeln von 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2°) (F: 147°) (S. 517) oder von 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1°) (F: 108°) (S. 516) mit PCl_5 und Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3356). — Krystallpulver. F: 138°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von 10%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3).

3. Dicarbonsäuren $C_7H_8O_4$.

1. **Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)** $C_7H_8O_4 = H_2C \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ \searrow CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$ (H 769). B.

Neben Cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) und anderen Verbindungen beim Behandeln von α,α' -Dibrom-pimelinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (HASSELL, INGOLD, *Soc.* 1926, 1468, 1469). Beim Erhitzen von Cyclopentanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (H., I., *Soc.* 1926, 1469). — Lagert sich beim Kochen mit 64%iger wäBriger Kalilauge größtenteils in Cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) um; bei einem Versuch wurde daneben noch etwas Cyclopentanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) erhalten.

2. **Cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(1.2)** $C_7H_8O_4 = H_2C \begin{array}{l} \nearrow CH : C \cdot CO_2H \\ \searrow CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser oder Essigester). F: 146—147° (HASSELL, INGOLD, *Soc.* 1926, 1469). In Wasser leichter löslich als Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2). — Liefert bei längerer Einw. von Bromdampf 2.3-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2). Lagert sich beim Kochen mit 64%iger wäBriger Kalilauge zum geringen Teil in Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) um.

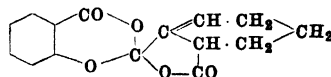
4. Dicarbonsäuren $C_8H_{10}O_4$.

1. **Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure** $C_8H_{10}O_4 = H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$ (H 770). B. Neben Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure und anderen Verbindungen beim Kochen von α,α' -Dibrom-korksäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (GOSS, INGOLD, *Soc.* 1926, 1474; vgl. I., *Soc.* 127, 395).

3.6-Dibrom-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dibrom- Δ^1 -tetrahydrophthalsäure
 $C_8H_8O_4Br_2 = H_2C \cdot CHBr \cdot C \cdot CO_2H$ (H 772 als Dibromtetrahydrophthalsäure ungewisser Konstitution beschrieben). Konstitution nach VAN ALPHEN, R. 47, 171. — F: 187° (Zers.) bei raschem Erhitzen; zersetzt sich bei 100° langsam, bei 200° innerhalb weniger Minuten unter Bildung von Phthalsäureanhydrid und Bromwasserstoff (VAN A.).

2. Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4 = H_2C \cdot CH : C \cdot CO_2H$ (H 770). B. s. S. 556 im Artikel Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure. — Die Angaben von GOSS, INGOLD (Soc. 1926, 1472 Z. 18 v. o.) über teilweise Umwandlung in Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure durch Alkalien konnten von KON, NANDI (Soc. 1933, 1630, 1634) nicht bestätigt werden. Liefert mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther 3-Methyl- Δ^1 -tetrahydrophthalid (Syst. Nr. 2461) und andere Produkte (BERLINGOZZI, MAZZA, G. 56, 93, 94 Anm.). — Toxische Wirkung auf Bohnenpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, G. 51 I, 203.

Dichlorid, Δ^2 -Tetrahydrophthalylchlorid $C_8H_8O_2Cl_2 = C_8H_8(COCl)_2$. B. Beim Behandeln von Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure mit PCl_5 im Rohr zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 90° (KAUFMANN, VOSS, B. 56, 2509, 2513). — Hellgelbes Öl. Kp_{14} : 129°; zersetzt sich bei der Destillation unter höherem Druck. — Gibt mit Aluminiumchlorid eine Additionsverbindung, die auf Zusatz von Eiswasser Δ^2 -Tetrahydrophthalylchlorid zurückliefert. Beim Kochen mit Dinatriumsalicylat in Äther bildet sich „Salicylsäure- Δ^2 -tetrahydrophthalidenätherester“ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2960).



3. Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4 = HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$
 $HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$

a) *cis*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure (H 771). B. Beim Behandeln von Butadien-(1.3) mit Maleinsäureanhydrid im Rohr, zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 100° und Kochen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2477) mit Wasser (DIELS, ALDER, A. 460, 113, 114; vgl. a. FARMER, WARREN, Soc. 1929, 903). — F: 166° (D., A., A. 460, 114; F., W.; WASSERMANN, Ph. Ch. [A] 151 [1930], 121 Anm. 1; BÖESEKEN, VAN DER GRACHT, R. 56 [1937], 1207). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in kalter Sodalösung niedrigerschmelzende Butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (E II 2, 702) (D., A., B. 62, 2090; F., W.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Sodalösung *cis*-Hexahydrophthalsäure (D., A., A. 460, 114).

H 771, Z. 11—12 v. u. statt „*trans*- Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure“ lies „*trans*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure“.

b) Inakt. *trans*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure (H 771).

H 772, Z. 1 und 2 v. o. statt „A. 259“ lies „A. 258“.

c) Rechtsdrehende *trans*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure (H 772).

H 772, Z. 7 v. o. Die Drehung ist in Alkohol ($c = 1,4$) bestimmt.

d) Linksdrehende *trans*- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure (H 772).

H 772, Z. 11 v. o. Die Drehung ist in Alkohol ($c = 1,7$) bestimmt.

4. Derivat einer Cyclohexen-dicarbonsäure-(1.2) $C_8H_{10} = C_6H_8(CO_2H)_2$ mit unbekannter Lage der Doppelbindung.

Dibromtetrahydrophthalsäure $C_8H_8O_4Br_2 = C_8H_8Br_2(CO_2H)_2$ (H 772). Wird von VAN ALPHEN R. 47, 171) als 3.6-Dibrom- Δ^1 -tetrahydrophthalsäure (s. o.) angesehen.

5. Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^1 -Tetrahydroisophthalsäure
 $C_8H_{10}O_4 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CO_2H) \end{matrix} > CH$. Die H 772 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure erkannt (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2174; 1927, 60, 62) 1). Δ^1 -Tetrahydroisophthalsäure entsteht nicht bei der Reduktion von Isophthalsäure mit Natriumamalgam (F., R., Soc. 1927, 63).

6. Cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^3 -Tetrahydroisophthalsäure
 $C_8H_{10}O_4 = H_2C \begin{matrix} \diagup CH = C(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > CH_2$ (H 772). Diese Konstitution kommt möglicherweise

¹⁾ Die wahre Δ^1 -Tetrahydroisophthalsäure (F: 197—198°) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von KON, NANDI (Soc. 1933, 1629, 1631) und BREDT (J. pr. [2] 147 [1937], 27) beschrieben.

auch der von PERKIN, PICKLES (Soc. 87, 312; H 772) als *trans*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure beschriebenen Verbindung zu (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1927, 60, 61). — B. Neben überwiegenden Mengen *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure bei der Reduktion von Isophthalsäure mit Natriumamalgam in Sodaaflösung bei 70° (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1927, 60; vgl. PERKIN, PICKLES, Soc. 87 [1905], 307). Aus *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure durch Kochen mit 30%iger wäßriger Kalilauge (F., R., Soc. 1927, 60, 61). Neben [cis- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid beim Erhitzen von *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure mit Acetylchlorid im Rohr auf 110° (F., R., Soc. 1926, 2177). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von [cis- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid auf 300—310° (F., R., Soc. 1926, 2177). — F: 243—244° (F., R., Soc. 1927, 61). — Gibt bei der Oxydation mit Ozon in Natriumcarbonat-Lösung und nachfolgenden Behandlung mit Permanganat-Lösung bei 0° Butan-tricarbonsäure-(1.2.4) (E II 2, 683) (F., R., Soc. 1927, 61). Geht beim Kochen mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsprodukts teilweise in [cis- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid über (Pe., Pi.; vgl. F., R., Soc. 1927, 61).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure-dimethylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad oder im Rohr auf 120—130° (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2176). — Kp.: 140—141°. — Gibt bei schnell verlaufender Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure Δ^3 -Tetrahydroisophthalsäure.

7. Cyclohexen - (4) - dicarbonsäure - (1.3), Δ^4 - Tetrahydroisophthalsäure
 $C_8H_{10}O_4 = HC \begin{matrix} \swarrow CH \cdot CH(CO_2H) \\ \searrow CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > CH_2$.

a) ***cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$ (vgl. H 772). Diese Konstitution kommt der von PERKIN, PICKLES (Soc. 87, 301; H 772) als Δ^1 -Tetrahydroisophthalsäure beschriebenen Verbindung zu (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2174; 1927, 60, 62). Die von PERKIN, PICKLES als *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure beschriebene Substanz war vermutlich nicht einheitlich (F., R., Soc. 1927, 62). — B. Entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion von Isophthalsäure mit Natriumamalgam bei 45° unter Einleiten von Kohlendioxyd (F., R., Soc. 1927, 60, 62; vgl. Pe., Pi., Soc. 87, 301, 310). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 172° (F., R., Soc. 1927, 63). Unlöslich in Chloroform (F., R., Soc. 1926, 2178). — Liefert bei der Ozonisierung in Natriumcarbonat-Lösung und nachfolgenden Einw. von 3%iger Permanganat-Lösung bei 0° hauptsächlich Tricarballysäure (F., R., Soc. 1926, 2177; vgl. a. F., R., Soc. 1927, 63). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 110° erhält man [cis- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid und Δ^3 -Tetrahydroisophthalsäure (F., R., Soc. 1926, 2177; vgl. a. F., R., Soc. 1927, 61).

Monomethylester $C_9H_{12}O_4 = C_6H_8(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von [cis- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid mit Methanol (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2175). — Prismen (aus Hexan). F: 59°. Die Oberfläche der Krystalle wird beim Aufbewahren ölig. — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform und nachfolgenden Behandlung mit Diäthylamin in Äther und mit Zinkstaub in Eisessig neben einem neutralen Produkt (Nadeln; F: 41—43°) einen flüssigen Monomethylester $C_9H_{12}O_4$ (?) (Kp.: 172—174°), der bei der Hydrolyse *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure liefert.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2176). — Öl. Kp.: 134—135°. — Gibt bei schnell verlaufender Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure. Lagert sich beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad oder im Rohr auf 120—130° in Δ^3 -Tetrahydroisophthalsäure-dimethylester um.

Höhererschmelzender Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben dem niedrigerschmelzenden Monoäthylester beim Kochen von [cis- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid mit der berechneten Menge Alkohol (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2174). — Prismen (aus Petroläther). F: 44—45°. Gibt mit dem niedrigerschmelzenden Monoäthylester Schmelzpunktsdepression.

Niedrigerschmelzender Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. o. beim höhererschmelzenden Monoäthylester. — Krystalle (aus Petroläther). F: 40—41° (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2175). Kp.: 169—171°.

Diamid $C_8H_{12}O_2N_2 = C_6H_8(CO \cdot NH_2)_2$. B. Bei 12-stdg. Aufbewahren von *cis*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure-dimethylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 40° (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1926, 2176). — Prismen (aus Wasser). F: 239°.

b) ***trans*- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. Die H 772 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist möglicherweise als Δ^3 -Tetrahydroisophthalsäure (S. 557) aufzufassen (FARMER, RICHARDSON, Soc. 1927, 60, 61).

8. **Cyclohexen - (1) - dicarbonsäure - (1.4), Δ^1 - Tetrahydroterephthalsäure**
 $C_8H_{10}O_4 = HO_2C \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C \cdot CO_2H$ (H 773). Bei der Reduktion des Dinatriumsalzes mit reinstem, ca. 0,5% igem Natriumamalgam in Wasser entstehen geringe Mengen trans-Hexahydroterephthalsäure; die Ausbeute läßt sich durch Pufferung mit Dinatriumphosphat oder Glykokoll etwas erhöhen (WILLSTÄTTER, SEITZ, BUMM, B. 61, 882).

9. **Cyclohexen - (2) - dicarbonsäure - (1.4), Δ^2 - Tetrahydroterephthalsäure**
 $C_8H_{10}O_4 = HO_2C \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$.

a) cis-Form (H 774). Zur Konfiguration vgl. MILLS, KEATS, Soc. 1935, 1374. — F: 161°.

b) trans-Form (H 774). Zur Konfiguration vgl. MILLS, KEATS, Soc. 1935, 1374. — F: 228°. In optisch-aktive Komponenten spaltbar.

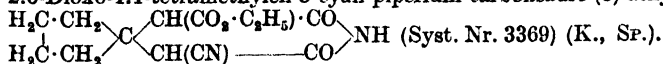
Nicht näher charakterisierte Δ^2 -Tetrahydroterephthalsäure entsteht neben wenig $\Delta^{2.5}$ -Dihydroterephthalsäure bei der Reduktion von terephthalsaurem Natrium mit reinstem, ca. 0,5% igem Natriumamalgam in Wasser (p_H 12—15) (WILLSTÄTTER, SEITZ, BUMM, B. 61, 883). — Kinetik der Hydrierung mit Natriumamalgam bei annähernd konstantem p_H : W., S., B. Geschwindigkeit der Addition von Brom in Eisessig: W., S., B.

10. **Δ^2 - Cyclopentenylmalonsäure** $C_8H_{10}O_4 = \begin{smallmatrix} \text{HC} \cdot \text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 775).
 F: 149—149,5° (korr.; Zers.) (NOLLER, ADAMS, Am. Soc. 48, 2446). Fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in Wasser; aus wäßr. Lösung durch Äther extrahierbar (PERKINS, CRUZ, Am. Soc. 49, 519, 520).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 775). Zur Bildung aus Natriummalonsäure-diäthylester und 3-Chlor-cyclopenten-(1) vgl. a. NOLLER, ADAMS, Am. Soc. 48, 2446; PERKINS, CRUZ, Am. Soc. 49, 519; ARVIN, ADAMS, Am. Soc. 49, 2941; v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 64. — $K_{P_{20}}$: 145—148° (P., C.); $K_{P_{14}}$: 144—148° (v. B., M.); K_P : 120° (korr.) (N., AD.). D_{20}^{25} : 1,0507; n_D^{25} : 1,4536 (N., AD.).

11. **Cyclopentylidenmalonsäure** $C_8H_{10}O_4 = \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C : C(CO_2H)_2$. B. Durch Hydrolyse des Diäthylesters mit 30% iger wäßriger Kalilauge und etwas Alkohol (KON, SPEIGHT, Soc. 1926, 2731). — Prismen (aus Äthylacetat + Petroläther), Tafeln (aus Salzsäure). F: 169° (Zers.) (K., SP.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Δ^1 -Cyclopentenyl-essigsäure über (DICKENS, HUGH, KON, Soc. 1929, 576). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung Oxalsäure und Glutarsäure (K., SP.). Bei der Ozonisierung in Chloroform und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure erhält man Cyclopentanon und Oxalsäure (K., SP.).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Malonsäure-diäthylester mit Cyclopentanon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin (KON, SPEIGHT, Soc. 1926, 2731; vgl. HUGH, KON, Soc. 1930, 778). Aus dem Silbersalz der Cyclopentylidenmalonsäure und Äthyljodid in Äther (K., SP., Soc. 1926, 2732). — $K_{P_{10}}$: 140°; D_{10}^{18} : 1,0616; n_D^{18} : 1,4724 (K., SP.). — Liefert bei der Ozonisierung in Chloroform und nachfolgenden Zersetzung mit verd. Schwefelsäure Cyclopentanon (K., SP.). Beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid und Verseifen des entstandenen Esters erhält man Methyl- Δ^1 -cyclopentenyl-malonsäure (S. 561) (K., SP.). Gibt bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgenden Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (K., SP.). Kondensiert sich mit Cyanessigsäure-äthylester und alkoh. Ammoniak zu 2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-5-cyan-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester



Äthylester-nitril, Cyclopentylidencyanessigsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot C(\text{CN}) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 342). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther Cyclopentylcyanessigsäure-äthylester (S. 524) und Dicyclopentyl-bis-cyanessigsäure-(1.1')-diäthylester (S. 729) (VOGEL, Soc. 1928, 2012, 2021). Bei längerem Aufbewahren mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur und Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure erhält man Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (S. 524) (V.; BARDEAN, Soc. 1928, 2599).

5. Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. Δ^1 -Cyclohexenylmalonsäure $C_8H_{12}O_4 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit 30%iger wäßriger Kalilauge und etwas Alkohol (KON, SPEIGHT, Soc. 1926, 2733). — Prismen (aus Äthylacetat + Petroläther oder aus Wasser). F: 150° (Zers.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Δ^1 -Cyclohexenyllessigsäure (S. 32) über. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Adipinsäure, bei der Ozonspaltung Methyl- Δ^1 -cyclopentenyl-keton. — $Ag_2C_8H_{10}O_4$.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_4 = C_6H_9 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Malonsäure-diäthylester mit Cyclohexanon und Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin (KON, SPEIGHT, Soc. 1926, 2733). Aus Δ^1 -Cyclohexenylmalonsäure durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz (K., SP.; vgl. HUGH, K., Soc. 1930, 780; K., LING, Soc. 1934, 597, 599) oder durch Behandlung mit alkoh. Schwefelsäure in der Kälte oder mit gesättigter alkoholischer Salzsäure bei Siedetemperatur (K., SP.; vgl. K., L.). — Kp_{20} : 160°; D_4^{25} : 1,0442; n_D^{25} : 1,4647 (K., SP.). — Liefert bei der Ozonisierung in Chloroform und Zersetzung des Ozonids mit siedender verdünnter Schwefelsäure Methyl- Δ^1 -cyclopentenyl-keton (K., SP.). Gibt beim Behandeln mit Natrium-methylat-Lösung und Methyljodid und nachfolgenden Verseifen Methyl- $[\Delta^1$ -cyclohexenyl]-malonsäure (S. 563) (K., SP.).

Äthylester-chlorid $C_{11}H_{16}O_3Cl = C_6H_9 \cdot CH(COCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch partielle Verseifung von Δ^1 -Cyclohexenylmalonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid (JUPP, KON, LOCKTON, Soc. 1928, 1642). — Kp_{19} : 151°.

Mononitril, Δ^1 -Cyclohexenylcyanessigsäure $C_8H_{11}O_2N = C_6H_9 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ (H 776). Ist als Cyclohexylidencyanessigsäure (s. u.) zu formulieren (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2142).

Äthylester-nitril, Δ^1 -Cyclohexenylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_9 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 776). Ist als Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester (s. u.) zu formulieren (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2142; vgl. a. LAPWORTH, McRAE, Soc. 121, 2744; BIRCH, KON, NORRIS, Soc. 123, 1368; HUGH, KON, Soc. 1930, 775; KON, LING, Soc. 1934, 596).

2. Δ^2 -Cyclohexenylmalonsäure $C_8H_{12}O_4 = H_2C \begin{smallmatrix} CH=CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 776). F: 164° (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 103; C. 1926 I, 81).

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_4 = C_6H_9 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 776). Kp_3 : 150—152° (BHIDE, SUDBOROUGH, J. indian Inst. Sci. [A] 8, 103; C. 1926 I, 81).

3. Cyclohexylidenmalonsäure $C_8H_{12}O_4 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, Cyclohexylidencyanessigsäure $C_8H_{11}O_2N = C_6H_{10}:C(CN) \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 776 als [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure aufgeführten Verbindung zu (KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2142). — B. Durch Kondensation von Cyclohexanon mit Cyanessigester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung und nachfolgende Verseifung (K., L., Soc. 1929, 2148; vgl. HARDING, HAWORTH, PERKIN, Soc. 93 [1908], 1956, 1958). — F: 109°. — Gibt bei der Destillation unter 50 mm Druck (übereinstimmend mit älteren Angaben) Δ^1 -Cyclohexenylacetonitril. Bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung entsteht Cyclohexanon.

Äthylester-nitril, Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_{10}:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt der H 776 als [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure-äthylester beschriebenen Verbindung zu (vgl. LAPWORTH, McRAE, Soc. 121, 2744; BIRCH, KON, NORRIS, Soc. 123, 1368; KANDIAH, LINSTAD, Soc. 1929, 2142; HUGH, KON, Soc. 1930, 777; KON, LING, Soc. 1934, 596). — B. Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Cyclohexylidencyanessigsäure mit Chlorwasserstoff bei 0° (K.A., L., Soc. 1929, 2148). — Kp_{22} : 154—155° (K.A., L.); Kp_{13} : 151° (VOGEL, Soc. 1928, 2023, 2031); Kp_{10} : 151° (B., KON, N.). D_4^{25} : 1,0560 (K.A., L.); D_4^{25} : 1,0539 (B., KON, N.); D_4^{25} : 1,0570; D_4^{25} : 1,0211; D_4^{25} : 1,0030 (V.). Oberflächenspannung bei 18,1°: 38,04, bei 61,8°: 33,73, bei 85°: 31,38 dyn/cm (V.). n_D^{25} : 1,4975 (K.A., L.); n_D^{25} : 1,4974 (V.); n_D^{25} : 1,4967 (B., KON, N.). Leicht löslich in konzentrierter wäßriger Kaliumcyanid-Lösung, löslich in verd. $NaHSO_3$ -Lösung (L.A., McR.). — Gibt bei der Ozonspaltung Cyclohexanon (LAPWORTH, McRAE). Bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther entstehen Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester (S. 526) und Dicyclohexyl-bis-cyanessigsäure-(1,1')-diäthylester (Syst. Nr. 1023) (VOGEL). Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung und Methyljodid auf dem Wasserbad α - $[\Delta^1$ -Cyclohexenyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester (S. 526) (BIRCH, KON, NORRIS). Bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgenden Hydrolyse mit 75%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure bildet sich Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (S. 563) (ROTHSTEIN, THORPE, Soc. 1926, 2015; V.; vgl. a. L.A., McR.).

Kondensiert sich mit Cyanessigsäureäthylester und alkoh. Ammoniak zu 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ (Syst. Nr. 3369) (B., KON, N.).

Dinitril, Cyclohexyldienmalonitril $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}:\text{C}(\text{CN})_2$. B. Bei der Kondensation von Cyclohexanon mit Malonitril in Gegenwart von etwas Piperidin (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2828). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Isopropylalkohol). F: 173,5° bis 174,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser.

4. **Cyclopentylidenbernsteinsäure** $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
(H 777; E I 342).

E I 342, Z. 12 v. u. statt „ β -Brom- γ -cyclopentyl-paraconsäure“ lies „ β -Brom- γ - γ -tetramethylen-paraconsäure“.

Z. 11—10 v. u. statt „ γ -Cyclopentyl-paraconsäure“ lies „ γ - γ -Tetramethylen-paraconsäure“.

5. **Methyl- $[\Delta^1$ -cyclopentenyl]-malonsäure, α - $[\Delta^1$ -Cyclopentenyl]-isobernsteinsäure** $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$. B. Beim Behandeln von Cyclopentylidenmalonsäure-diäthylester mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid und Verseifen des entstandenen Esters (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2729, 2732). — Nadeln (aus Äthylacetat + Benzol), Tafeln (aus Wasser). F: 136,5° (Zers.).

Diäthylester $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2732). — Kp_{20} : 150°. D_4^{20} : 1,0346. n_D^{20} : 1,4585. — Liefert bei der Ozonisierung in feuchtem Chloroform und Zersetzung des entstandenen Ozonids mit verd. Schwefelsäure Glutaraldehydsäure. Beim Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° bilden sich α - $[\Delta^1$ -Cyclopentenyl]-propionsäure-äthylester (S. 34) und Diäthylcarbonat.

Äthylester-nitril, α - $[\Delta^1$ -Cyclopentenyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Durch Methylierung von Cyclopentylidencyanessigsäure-äthylester (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2443). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 35° α -Cyclopentyliden-propionsäure-nitril (S. 35).

6. **$[\text{Cyclopropan-dicarbonensäure-(2.3)}]$ -cyclopentan-spiran-(1.1'), 1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonensäure-(2.3)**, Cyclopentanspirocyclopropan-dicarbonensäure-(2.3) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$.

a) cis-Form. B. Neben der trans-Form (s. u.) und anderen Verbindungen beim Erhitzen von Cyclopentan-[essigsäure-(1)-äthylester]-bromessigsäure-(1) mit ca. 55%iger wäßriger Kalilauge oder von Cyclopentan-essigsäure-(1)-bromessigsäure-(1)-diäthylester mit ca. 22%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1584, 1587). In geringer Menge neben der trans-Form beim Kochen des Dinitrils (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1835). Bei der Destillation der trans-Form unter vermindertem Druck und Zersetzung des entstandenen Anhydrids mit Wasser (BE., TH., *Soc.* 117, 1588). — Prismen (aus Wasser). F: 170°; leichter löslich in Wasser als die trans-Form (BE., TH.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure auf 200° (BE., TH.). — Das Monoanilid $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ schmilzt bei 191° bis 192° (Br., TH.).

b) trans-Form. B. s. o. bei der cis-Form. — Tafeln (aus Wasser). F: 211° (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1835). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser in die cis-Form über (BE., TH.). Ist gegen alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte beständig (BE., TH.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure auf 200° (BE., TH.). — Das Dianilid $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ schmilzt bei 289° (BE., TH.). — $\text{Ag}_2\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$. Krystallpulver (BE., TH.).

Dinitril, 1.1-Tetramethylen-2.3-dicyan-cyclopropan $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2 = \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{CN})_2$. B. Beim Erhitzen von 1.1-Tetramethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit etwas Wasser im Rohr auf 180° (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1834). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 43°. Kp_{18} : 186°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge viel trans- und sehr wenig cis-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonensäure-(2.3).

7. **Di-cyclobutan-(1.1')-spiran-dicarbonssäure-(3.3'), symm. Spiroheptan-dicarbonssäure** $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} CH \cdot CO_2H$.

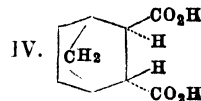
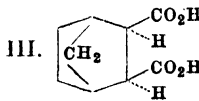
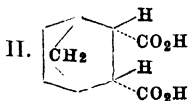
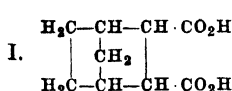
a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Brucin (BACKER, SCHURINK, *Versl. Akad. Amsterdam* 37, 384; *R.* 50 [1931], 928). — $[\alpha]_D^{20} : +0,9^\circ$ (Äther). Sehr schwer löslich in Wasser. — Ammoniumsalz. $[\alpha]_{589,3}^{20} : +0,9^\circ$; $[\alpha]_D^{20} : +1,1^\circ$; $[\alpha]_{546,1}^{20} : +1,2^\circ$; $[\alpha]_{488,1}^{20} : +1,6^\circ$ (Wasser; $c = 6$). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_8H_{12}O_4 + 6H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 133° . Löst sich in kaltem Wasser zu weniger als 1%.

b) Inaktive Form (H 777; E I 343). Bei der Darstellung aus Pentaerythrit-tetrabromhydrin (H 777) läßt sich die Ausbeute durch Anwendung von 1 Mol Malonester und 1 Atom Natrium auf 75—80% erhöhen (BACKER, SCHURINK, *Versl. Akad. Amsterdam* 37, 384; *C.* 1928 II, 355; *R.* 50 [1931], 926). — Nadeln (aus Wasser oder Äthylacetat). *F.*: 212° (B., SCH., *R.* 50, 927). — Läßt sich durch Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

E I 343, *Z.* 13 v. o. statt „ 290° “ lies „ 209° “.

8. **Bicyclo-[1.2.2]-heptan-dicarbonssäure-(2.3), 3.6-Methylen-hexahydro-phthalsäure** $C_8H_{12}O_4$, Formel I.

a) *cis*-endo-Form $C_8H_{12}O_4$, Formel II¹⁾. Zur Konfiguration vgl. ALDER, STEIN, *A.* 504 [1933], 222, 235. — *B.* Bei der Hydrierung von *cis*-endo-3.6-Methylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure in Gegenwart von kolloidem Palladium in sodaalkalischer Lösung (DIELS, ALDER, *A.* 470, 103, 112). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 160 — 161° (D., A.). — Lagert sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180 — 190° in die *trans*-Form (s. u.) um (D., A.). Gibt bei kurzer Einw. von Acetylchlorid [*cis*-endo-3.6-Methylen-hexahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2477) (D., A.).



b) *trans*-Form $C_8H_{12}O_4$, Formel IV. *B.* s. o. bei der *cis*-endo-Form. — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 194 — 195° (DIELS, ALDER, *A.* 460, 113). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

6. **Dicarbonssäuren** $C_{10}H_{14}O_4$.

1. **Cycloheptylidenmalonsäure** $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C : C(CO_2H)_2$.

Mononitril, Cycloheptylidencyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_7H_{12} : C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Cycloheptanon mit Natriumcyanessigester und folgenden Verseifung (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1839). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 91° .

Äthylester - nitril, Cycloheptylidencyanessigsäure - äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_7H_{12} : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Cycloheptanon mit Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin (VOGEL, *Soc.* 1928, 2024, 2031). — Kp_{15} : 160° . D_4^{20} : 1,0564; D_4^{25} : 1,0534; D_4^{30} : 1,0219; D_4^{35} : 1,0037. Oberflächenspannung bei $18,6^\circ$: 37,70, bei 62° : 33,60, bei $85,4^\circ$: 31,37 dyn/cm. n_D^{20} : 1,5003. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther Cycloheptylcyanessigsäure-äthylester (S. 531) und Dicycloheptyl-bis-cyanessigsäure-(1.1')-diäthylester (S. 729). Bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgenden Hydrolyse mit konz. Salzsäure bildet sich Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (S. 531).

2. **Cyclohexylidenbernsteinsäure, γ - γ -Pentamethylen-itaconsäure** $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α , α -Pentamethylen-aconit-

säure-anhydrid $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H) : CH \\ \diagdown CO - O - CO \end{array}$ (Syst. Nr. 2620) oder der daraus beim

Kochen mit Wasser entstandenen, nicht rein erhaltenen Säure mit Wasser im Rohr auf ca. 200° (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* 123, 863, 866). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 175° . Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte.

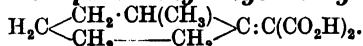
¹⁾ Die diastereoisomere *cis*-exo-Form (Formel III) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] von ALDER, STEIN (*A.* 504, 222, 235, 243) beschrieben.

3. **Methyl- $[\Delta^1$ -cyclohexenyl]-malonsäure** $C_{10}H_{14}O_4 =$

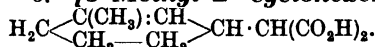
$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > C \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. B. Durch Umsetzung von Δ^1 -Cyclohexenylmalonsäure-diäthylester mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid und nachfolgende Verseifung (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2729, 2734). — Nadeln (aus Äthylacetat + Benzol). F: 155° (Zers.).

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = C_6H_9 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2734). — K_{p16} : 152—154°. D_4^{16} : 1,0372. n_D^{20} : 1,4675. — Bleibt beim Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° unverändert.

Äthylester-nitril, α - $[\Delta^1$ -Cyclohexenyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester, Methyl- $[\Delta^1$ -cyclohexenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_9 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Methyljodid auf dem Wasserbad (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* 123, 1368, 1373). — K_p : 133°; D_4^{16} : 1,0478; n_D^{20} : 1,4782 (B., K., N.). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 35° α -Cyclohexyliden-propionitril und Diäthylcarbonat (B., K., N.; B., K., *Soc.* 123, 2442, 2446).

4. **[2-Methyl-cyclohexyliden]-malonsäure** $C_{10}H_{14}O_4 =$ 

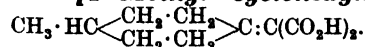
Mononitril, [2-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot C(CN) \cdot CO_2H$. B. Durch Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung und nachfolgende Verseifung (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2152). — Nadeln (aus Benzol). F: 106—107°. — Liefert bei der Destillation 1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2)-nitril (S. 37).

5. **[3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyl]-malonsäure** $C_{10}H_{14}O_4 =$ 

[1-Brom-3-methyl- Δ^2 -cyclohexenyl]-bromcyanessigsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{C}(CH_3) : \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} > CBr \cdot CBr(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$

a) Niedrigerschmelzende Form, Dibromid des niedrigerschmelzenden [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylesters. B. Durch Einw. von 1 Mol Brom auf niedrigerschmelzenden [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester in kaltem Chloroform (FARMER, ROSS, *Soc.* 1926, 1576). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 65°. — Gibt bei Einw. von Diäthylamin leicht Bromwasserstoff ab.

b) Höherschmelzende Form, Dibromid des höherschmelzenden [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylesters. B. Analog der niedrigerschmelzenden Form (FARMER, ROSS, *Soc.* 1926, 1576). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 77°. — Gibt bei Behandlung mit Diäthylamin leicht Bromwasserstoff ab.

6. **[4-Methyl-cyclohexyliden]-malonsäure** $C_{10}H_{14}O_4 =$ 

Nitril, [4-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot C(CN) \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 778 als [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure beschriebenen Verbindung zu (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2144).

Äthylester-nitril, [4-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_9 \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt der H 778 als [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure-äthylester beschriebenen Verbindung zu (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* 1929, 2144).

7. **Cyclohexen-(1)-diessigsäure-(1.2), Δ^1 -Tetrahydro-o-phenylendiessigsäure** $C_{10}H_{14}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H \\ \text{H}_2C \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H \end{array}$. B. Bei kurzem Erhitzen von Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-malonsäure-(2) auf 215° (BAKER, *Soc.* 127, 990). — Prismen (aus Benzol). F: 122°.

8. **4.5-Dimethyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), 4.5-Dimethyl- Δ^1 -tetrahydrophthalsäure** $C_{10}H_{14}O_4 =$
 $CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ cis-Form. B. Beim

Behandeln von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) mit Maleinsäureanhydrid in Benzol bei Zimmer-temperatur und Erhitzen des gebildeten Anhydrids (Syst. Nr. 2477) mit der 10-fachen Menge Wasser (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 902). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt zwischen 180° und 192° unter teilweisem Übergang in das Anhydrid.

9. 3-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β -(Δ^2 -Cyclopentenyl) - äthyl] - malonsäure $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch

Kondensation von Natriummalonsäure-diäthylester mit 1-[β -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Kalilauge (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793). — Krystalle (aus Benzol). — Liefert beim Erhitzen auf 150—155° γ -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-buttersäure.

10. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. B. Man erwärmt die

Natriumverbindung des Δ^2 -Cyclopentenylmalonsäure-diäthylesters mit Äthylbromid in Toluol auf ca. 90° und verseift den entstandenen Ester erst mit methylalkoholischer, dann mit isoamylalkoholischer Kalilauge bei 130° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 519, 520). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol + Äther). F: 156° (Zers.) bei langsamem Erhitzen (6°/Min.). Löst sich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser. — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-buttersäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indikator titrieren.

11. 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Dehydrocamphersäure $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ HC \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form,

Dehydro-d-camphersäure (H 778; E I 344). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid Essigsäure-[dehydro-d-camphersäure]-anhydrid (BREDT, A. 437, 11, 12). Bei längerem Erhitzen mit Acetylchlorid erhält man Dehydro-d-camphersäure-dichlorid und geringere Mengen Essigsäure-[dehydro-d-camphersäure]-anhydrid.

Essigsäure-[dehydro-d-camphersäure]-anhydrid, Dehydrocamphersäurediacetat $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3)_3C_5H_3(CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Erwärmen von Dehydro-d-camphersäure mit Acetanhydrid (BREDT, A. 437, 11, 12). — Gallertartige sirupöse Masse, die bei wochenlangem Aufbewahren an der Luft erstarrt. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen auf 150° unter vermindertem Druck in Acetanhydrid und polymeres Dehydrocamphersäureanhydrid $(C_{20}H_{24}O_6)_x$ (gelblich, amorph; fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln), das bei weiterem Erhitzen auf 150—210° unter 11 mm Druck in Isodehydrocamphersäureanhydrid (Syst. Nr. 2477) übergeht.

Dehydro-d-camphersäure-dichlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2 = (CH_3)_3C_5H_3(COCl)_2$ (E I 345). B. Bei längerem Erhitzen von Dehydro-d-camphersäure mit Acetylchlorid (BREDT, A. 437, 10). — Beim Erhitzen mit dem Silbersalz der Dehydro-d-camphersäure in Äther im Rohr auf 100° entsteht eine amorphe, in Benzol lösliche Verbindung $(C_{20}H_{24}O_6)_x$.

12. 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.3), Isodehydrocamphersäure $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ HC = CH \end{matrix} \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 779; E I 345). B. Das Anhydrid (Syst. Nr. 2477) entsteht beim Erhitzen von polymerem Dehydrocamphersäureanhydrid (s. o.) unter 11 mm Druck auf 150—210° (BREDT, A. 437, 13).

13. 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C = C(CH_3) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$.

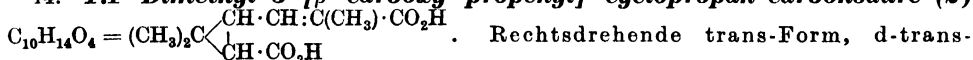
a) Linksdrehende Form. B. Neben der inaktiven Form und anderen Verbindungen beim Kochen von 4.4-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester [erhalten aus rechtsdrehendem 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester] mit Barytwasser oder Kalilauge (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 78, 85). — Tafeln (aus Ameisensäure). F: 215—216°. $[\alpha]_D^{25}$: —62° (Natriumsalz in Wasser). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die inaktive Form. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2—1,4) 3-Methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.3). Bei der Reduktion mit Natrium in Isoamylalkohol bildet sich 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(3.5).

b) Inaktive Form. B. s. o. bei der linksdrehenden Form. Entsteht ferner beim Erhitzen von 3-Acetoxy-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(3.5) auf den Schmelzpunkt (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 79, 84). In geringer Menge beim Behandeln von 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-(3)-dicarbonsäure-(3.5) mit PCl_5 (B., S., *Soc.* 1927, 84). — Rhomboeder (aus Methanol), Nadeln (durch Sublimation). F: 257—258°. Sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform, Äther und Benzol, löslich in heißem Methanol, Eisessig und Ameisensäure. — Gibt bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd bei 0° 4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2) und eine Oxocarbonsäure $C_{10}H_{12}O_5$ (S. 565). Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2 bis 1,4) 3-Methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.3). Reagiert

nicht mit Brom in Eisessig und mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol bildet sich 1.1.2-Trimethyl-cyclopentandicarbonensäure-(3.5).

Oxo-carbonsäure $C_{10}H_{12}O_5$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Prismen (aus Salzsäure oder Aceton + Benzol). Erweicht bei 177°; F: 182—183° (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* 1927, 80, 86). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äthylacetat und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur. Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung Bromoform und Tetrabromkohlenstoff. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) bildet sich 3-Methyl-butan-tricarbonensäure-(1.2.3). Reagiert nicht mit Brom in Eisessig. — Gibt ein Oxim $C_{10}H_{13}O_5N$ (Tafeln mit $\frac{1}{2}H_2O$; wird bei 100° nicht wasserfrei, zersetzt sich bei 214°) und ein Semicarbazon $C_{11}H_{15}O_5N_3$ (mikroskopische Prismen aus verd. Alkohol; zersetzt sich bei 241°). — Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

14. 1.1 - Dimethyl-3- [β -carboxy-propenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2)



Chrysanthemumdicarbonensäure, Chrysanthemumdicarbonensäure. *B.* Aus dem Semicarbazon des Pyrethrins II (S. 566) beim Aufbewahren mit wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge bei 0° oder mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 207). Beim Verseifen von Chrysanthemumdicarbonensäure-monomethylester (s. u.) (ST., R., *Helv.* 7, 209; vgl. FUJITANI, *Ar. Pth.* 61 [1909], 57). — Chloroformhaltige Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Gibt das Chloroform im Vakuum bei 65° ab (ST., R.). F: 164° (F.; ST., R.). $[\alpha]_D^{17} + 72,8^\circ$ (Methanol; $c = 8,5$) (ST., R.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (ST., R.). — Läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren; bei langsamem Destillieren unter Atmosphärendruck bilden sich 1.1-Dimethyl-3-propenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (S. 41) und andere Produkte (ST., R.). Wird durch Permanganat in alkal. Lösung sofort oxydiert (ST., R.). Gibt bei der Ozonspaltung in Chloroform l-trans-Caronsäure (S. 519) und ein stechend riechendes Öl, das beim Erhitzen in Brenztraubensäure übergeht (ST., R.). Läßt sich nicht hydrieren (ST., R.). Addiert Brom nur langsam (ST., R.). — Das Dianilid schmilzt bei 204—205° (ST., R., *Helv.* 7, 208).

Chrysanthemumdicarbonensäure - monomethylester $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H) \cdot CH : C(CH_3) : CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge auf das Semicarbazon des Pyrethrins II (S. 566) bei 0° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 208). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,3}$: 129—130°. $[\alpha]_D^{15} + 103,9^\circ$ (Tetrachlorkohlenstoff; $c = 9$). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Wird nach 3-jährigem Aufbewahren sehr zähflüssig und zeigt dann einen etwas höheren Siedepunkt. Reduziert Permanganat sofort. Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform l-trans-Caronsäure, eine stechend riechende Flüssigkeit, die beim Erhitzen Brenztraubensäure-methylester gibt, und harzige Produkte.

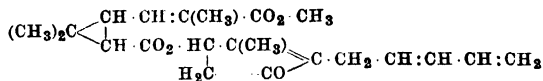
Über einen durch Erhitzen von Chrysanthemumdicarbonensäure mit Methyljodid und Natrium-methylat-Lösung erhaltenen Monomethylester vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 210.

Chrysanthemumdicarbonensäure - dimethylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH : C(CH_3) : CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Monomethylester bei der Einw. von kalter wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge auf das Semicarbazon des Pyrethrins II (S. 566) (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 210). — Nicht rein erhalten. Kp_{16} : 149°; $Kp_{0,25}$: 87—88°. Ist rechtsdrehend.

Pyrethrolon - Derivat des Chrysanthemumdicarbonensäure-monomethylesters,

Pyrethrin II $C_{22}H_{28}O_5$, s. nebenstehende Formel. Ist nicht einheitlich; zur Zu-

sammensetzung, Konstitution und Einheitlichkeit des Pyrethrolon-Anteils vgl. die bei Pyrethrolon (E II 8, 134) zitierte Literatur. — *V.* Im dalmatinischen Insektenpulver, den gemahlenden Blütenköpfen von Chrysanthemum cinerariifolium Bocc. (= Pyrethrum cinerariifolium Trev.) (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 183; GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* 51, 3055). — *B.* Bei längerem Aufbewahren von Pyrethrolon mit Chrysanthemumdicarbonensäure-methylester-chlorid (S. 566) in Gegenwart von Chinolin in Benzol unter Kühlung (ST., R., *Helv.* 7, 452). — Viscose Flüssigkeit ohne charakteristischen Geruch. Ein durch Synthese erhaltenes Präparat zeigte $Kp_{0,17}$: 195°; $[\alpha]_D^{15} + 27^\circ$ (Äther; $c = 6$) (ST., R., *Helv.* 7, 452), ein aus Chrysanthemumblüten isoliertes Pyrethrin II dagegen $[\alpha]_D^{15} - 6,0^\circ$ (Äther; $c = 6$) (LA FORGE, HALLER, *Am. Soc.* 57 [1935], 1893). — Reduziert alkal. Kupferlösung (GN., C.). — Insecticide Wirkung: ST., R., *Helv.* 7, 453; GN., C.; TATTERSFIELD, HOBSON, GIMINGHAM, *J. agric. Sci.* 19, 270; C. 1929 II, 3056. — Bestimmung von „Pyrethrin“ (= Pyrethrin I und II) in Insektenpulver s. bei Pyrethrin I, S. 46.



Semicarbazon des Pyrethrins II $C_{23}H_{31}O_5N_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_3H_7(CH_2)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(CH_2)(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Pyrethrin II und Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 452). — Nicht rein erhalten. Amorph¹⁾. — Liefert beim Aufbewahren mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge bei 0° Pyrethron-semicarbazon (E II 8, 136), Chrysanthemumdicarbonsäure, ihren Monomethylester und Dimethylester sowie ein bei ca. 300° schmelzendes Semicarbazon (St., R., *Helv.* 7, 196, 207, 208, 210, 452).

Chrysanthemumdicarbonsäure-methylester-chlorid $C_{11}H_{16}O_3Cl = (CH_3)_2C_3H_7(COCl) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Chrysanthemumdicarbonsäure-monomethylester mit Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 209). — Öl. $K_{p_{0,5}}: 114^\circ$.

Chrysanthemumdicarbonsäure-dichlorid $C_{10}H_{14}O_3Cl_2 = (CH_3)_2C_3H_7(COCl) \cdot CH : C(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von Chrysanthemumdicarbonsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 208). — Krystalle (aus Petroläther). $F: 48-50^\circ$. $K_{p_{12}}: 151^\circ$.

15. **[Cyclopropan - dicarbonsäure - (2.3)] - cyclohexan - spiran - (1.1'), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)**, Cyclohexanspirocyclopropan-2.3-dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$.

a) Höherschmelzende Form, trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E I 347). *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen des Dinitrils (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1325, 1326). Beim Behandeln von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. Nr. 3369) mit konz. Kalilauge, zuletzt unter Erwärmen (B., G., K., *Soc.* 119, 1328). — $F: 238^\circ$.

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E I 347). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt (vgl. BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1326).

Dinitril, 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_{12}(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Wasser im Rohr auf 180—200° (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1325). — Tafeln (aus verd. Alkohol). $F: 86^\circ$. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und geringe Mengen der entsprechenden cis-Verbindung.

16. **Bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(1)** $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. Eine von BAKER (*Soc.* 127, 989) so formulierte Verbindung ($F: 186^\circ$) ist als Lacton der Cyclohexanol-(1)-diessigsäure-(1.2) (Syst. Nr. 2619) erkannt (vgl. BAKER, *Soc.* 127, 1682).

17. **Bicyclo-[0.3.3]-octan-dicarbonsäure-(2.4), Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)**²⁾ $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{CH}_2$.

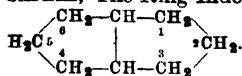
a) **Höberschmelzende Form, cis-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)** („Säure D“) $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ALDER, STEIN, A. 485 [1931], 231. — *B.* Aus 5-Oxo-4.7-methylen-oktahydroinden (Ketotetrahydrodicyclopentadien; E II 7, 133) beim Behandeln mit Permanganat in alkal. Lösung (BERGEL, WIDMANN, A. 467, 83) oder mit konz. Salpetersäure in der Kälte (A., St., A. 485, 244; vgl. WIELAND, B., A. 446, 24). — Nadeln (aus Wasser). $F: 230^\circ$ (A., St.), 232° (B., WID.).

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_8H_{12}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von cis-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3) mit Diazomethan in Äther (BERGEL, WIDMANN, A. 467, 84). — Nadeln (aus verd. Methanol). $F: 77,5-78^\circ$ (B., WID.). — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung trans-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3) (B., WID.; vgl. ALDER, STEIN, A. 485 [1931], 231).

b) **Niedrigerschmelzende Form, trans-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)** („Säure C“) $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ALDER,

¹⁾ HALLER, LA FORGE (*Am. Soc.* 59 [1937], 1679) fanden für das Semicarbazon eines aus Chrysanthemumblüten isolierten Pyrethrins II den Schmelzpunkt 163—164°.

²⁾ Bezifferung der von Pentalan abgeleiteten Namen nach A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL, The Ring Index [New York 1940], Nr. 667 (vgl. a. ALDER, STEIN, A. 485 [1931], 232):



STEIN, A. 485 [1931], 231. — B. Beim Kochen von cis-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester mit Natriummethylat-Lösung (BERGEL, WIDMANN, A. 467, 84). — Krystalle (aus Wasser). F: 178° (B., WID.). — Bei der Veresterung mit Diazomethan in Äther entsteht ein Öl (Kp₁₅: 120°), das beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung harzige saure Produkte liefert (B., WID.).

18. **Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3), 3.6-Methylen-hexahydrohomophthalsäure** („Säure B“) C₁₀H₁₄O₄, s. untenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ALDER, STEIN, A. 485 [1931], 227, 232 Anm. 2. —

B. Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Dihydrodicyclopentadien (E II 5, 330) in Aceton (BERGEL, WIDMANN, A. 467, 85). Beim Behandeln der Dihydrodicyclopentadienglykole vom Schmelzpunkt 80° und 118° (E II 6, 763) mit gesättigter wäßriger Permanganat-Lösung unter Eiskühlung (WIELAND, BERGEL, A. 446, 26, 27). — Krystalle (aus Wasser). F: 133,5° (WIE., B.; B., WID.), 137° (A., Str.). Leicht löslich in Benzin (Kp: 90—115°) (B., WID.). — Verharzt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr zum großen Teil (WIE., B.).

Dimethylester C₁₈H₁₈O₄ = C₇H₁₀(CO₂·CH₃)·CH₂·CO₂·CH₃. B. Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther (WIELAND, BERGEL, A. 446, 27; B., WIDMANN, A. 467, 83). — Kp₁₅: 134—135° (WIE., B.). — Gibt beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 110° (B., WID.).

7. Dicarbonsäuren C₁₁H₁₆O₄.

1. **1-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-[Δ¹-cyclohexenyl]-malonsäure** C₁₁H₁₆O₄ = H₂C< $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ >C·C(C₂H₅)(CO₂H)₂.

Äthylester-nitril, Äthyl-[Δ¹-cyclohexenyl]-cyanessigsäure-äthylester C₁₃H₁₈O₂N = C₆H₉·C(C₂H₅)(CN)·CO₂·C₂H₅. B. Beim Behandeln von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Äthyljodid (I. G. Farbenind., D.R.P. 442655; C. 1927 I, 2951; Frdl. 15, 1474; McRAE, MANSKE, Soc. 1928, 486). — Kp₂₂: 168° (McR., M.); Kp₄: 125° (I. G. Farbenind.). — Gibt beim Behandeln mit Ozon in Chloroform, Erwärmen des Ozonids mit 6%iger Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Eindampfen mit Salpetersäure Adipinsäure (McR., M.). Entfärbt Brom (McR., M.). Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf 40° α-Cyclohexylden-butyronitril (S. 42) (FARROW, KON, Soc. 1926, 2134). Beim Kochen mit Guanidinsulfat in Natriumäthylat-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender verdünnter Schwefelsäure erhält man 5-Äthyl-5-[Δ¹-cyclohexenyl]-barbitursäure (Syst. Nr. 3620) (I. G. Farbenind.).

2. **1-[Δ²-Cyclohexenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-[Δ²-cyclohexenyl]-malonsäure** C₁₁H₁₆O₄ = H₂C< $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ >CH·C(C₂H₅)(CO₂H)₂.

Diäthylester C₁₅H₂₄O₄ = C₆H₉·C(C₂H₅)(CO₂·C₂H₅)₂. B. Aus der Natriumverbindung des Äthylmalonsäure-diäthylesters und 3-Brom-cyclohexen-(1) in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 442655; C. 1927 I, 2951; Frdl. 15, 1473). — Kp₁₅: 149—151°. — Liefert beim Kochen mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung 5-Äthyl-5-[Δ²-cyclohexenyl]-barbitursäure (Syst. Nr. 3620).

3. **[3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure** C₁₁H₁₆O₄ = H₂C< $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ >C·C(CO₂H)·CH₂·CO₂H (E I 347).

E I 347, Z. 13—12 v. u. statt „γ-[3-Methyl-cyclohexyl]-paraconsäuren“ lies „γ,γ-[β-Methyl-pentamethylen]-paraconsäuren“.

Z. 12—11 v. u. statt „β-Brom-γ-[3-methyl-cyclohexyl]-paraconsäure“ lies „β-Brom-γ,γ-[β-methyl-pentamethylen]-paraconsäure“.

4. **1-[Δ²-Cyclopentenyl]-butan-dicarbonsäure-(1.1), Propyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure** C₁₁H₁₆O₄ = H₂C< $\begin{array}{c} \text{HC}:\text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ >CH·C(CO₂H)₂·CH₂·C₂H₅. B. Man erwärmt

die Natriumverbindung des Δ²-Cyclopentenylmalonsäure-diäthylesters mit Propylbromid in Toluol auf ca. 90° und verseift den entstandenen Ester zunächst mit methylalkoholischer, dann mit isoamylalkoholischer Kalilauge bei 130° (PERKINS, CRUZ, Am. Soc. 49, 519, 520). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 153° (Zers.). — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in α-[Δ²-Cyclopentenyl]-n-valeriansäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indikator titrieren.

5. **2-Methyl-1-[Δ²-cyclopentenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Isopropyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure** C₁₁H₁₆O₄ = H₂C< $\begin{array}{c} \text{HC}:\text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ >CH·C(CO₂H)₂·CH(CH₃)₂. B. Analog der vorangehenden Verbindung (PERKINS, CRUZ, Am. Soc. 49, 519, 520). — Krystalle (aus

Wasser oder Benzol + Äther). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 178° (Zers.). — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in α -[Δ^3 -Cyclopentenyl]-isovaleriansäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indikator titrieren.

6. [**Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)**]-**cycloheptan-spiran-(1.1')**, **1,1-Hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)**, Cycloheptanspirocyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{11}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$ trans-Form. B. Beim

Kochen von Cycloheptan-[essigsäure-(1)-äthylester]-bromessigsäure-(1) mit 64%iger wäßriger Kalilauge (BAKER, INGOLD, *Soc.* 128, 125, 130). Beim Kochen von 2-Methoxy-1.1-hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (BAKER, *Soc.* 127, 1679, 1681). — Nadeln (aus Wasser oder Äther + Ligroin). F: 235° (B., I.). — Wird durch 5%ige Salzsäure bei 200° nicht verändert, durch 20%ige Salzsäure bei 240° vollständig zersetzt (B., I.). Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 240° in ein nicht näher beschriebenes Anhydrid über, das beim Behandeln mit heißem Wasser die trans-Form zurückliefert (B., I.).

8. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{18}O_4$.

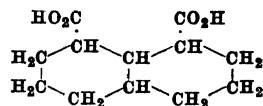
1. **5-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-pentan-dicarbonsäure-(1.1)**, [δ -(Δ^2 -Cyclopentenyl)-butyl]-malonsäure $C_{12}H_{18}O_4 = \begin{array}{c} HC : CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793). — Krystalle (aus Benzol). — Liefert beim Erhitzen auf 150—155° ϵ -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-n-capronsäure.

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Kondensation von Natriummalonester mit 1-[δ -Brom-butyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1792). — Kp_3 : 152—155°. D_4^{20} : 1,0077. n_D^{20} : 1,4598.

2. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-pentan-dicarbonsäure-(1.1)**, **Butyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure** $C_{12}H_{18}O_4 = \begin{array}{c} HC : CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog Propyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure (S. 567) (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 519, 520). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 134° (Zers.). Löslich in ca. 50 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Benzol. — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in α -[Δ^2 -Cyclopentenyl]-n-capronsäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indikator titrieren.

3. Dekahydronaphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Dekahydronaphthalsäure

$C_{12}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Hydrierung von Tetrahydronaphthalsäure in Gegenwart von Platin in Eisessig unter wiederholtem Schütteln mit Luft (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* 20, 523; *C.* 1924 I, 319). Entsteht in geringer Menge bei analoger Behandlung von Naphthalsäure (C., R., *An. Soc. españ.* 20, 524; *C.* 1924 I, 319). — Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 213—215°; zersetzt sich bei 220°.



Dimethylester $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Durch Hydrierung von Tetrahydronaphthalsäure-dimethylester oder Naphthalsäure-dimethylester in Gegenwart von Platin in Eisessig unter wiederholtem Durchschütteln mit Luft (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* 20, 525; *C.* 1924 I, 319). — Krystalle (aus Essigester). F: 103—105°.

9. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_4$.

1. **1-[Δ^1 -Cyclohexenyl]-pentan-dicarbonsäure-(1.1)**, **Butyl-[Δ^1 -cyclohexenyl]-malonsäure** $C_{13}H_{20}O_4 = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

Butyl-[Δ^1 -cyclohexenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Butyljodid in Alkohol (McRAE, MANSKE, *Soc.* 1928, 486). — Kp_{15} : 163—164°. — Entfärbt Brom. Gibt beim Behandeln mit Ozon in Chloroform und Erwärmen des Ozonids mit 6%iger Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid auf dem Wasserbad Adipinaldehydsäure und Butylcyanessigsäure-äthylester.

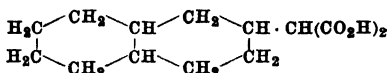
2. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-hexan-dicarbonsäure-(1.1)**, **n-Amyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure** $C_{13}H_{20}O_4 = \begin{array}{c} HC : CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_4 = C_5H_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Aus der Natriumverbindung des Δ^2 -Cyclopentenylmalonsäure-diäthylesters und n-Amylbromid in siedendem Alkohol (ARVIN,

ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2941). — K_{p_3} : 133—136°. D_4^{20} : 0,9981. n_D^{20} : 1,4580. — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—165° n-Amyl- $[\Delta^1$ -cyclopentenyl]-essigsäure.

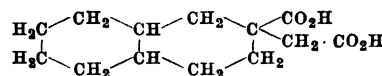
3. Dekahydro- β -naphthylmalonsäure, Dekalyl-(2)-malonsäure $C_{13}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. trans-Form. B. Beim Kochen von trans-

Dekalyl-(2)-cyanessigsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2013, 2027). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton + Chloroform). F: 122° (Zers.).



Äthylester-Nitril, trans-Dekalyl-(2)-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17} \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Reduktion von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2013, 2026, 2029). — $K_{p_{14}}$: 186°. $D_4^{19,0}$: 1,0302; D_4^{20} : 1,0011; D_4^{25} : 0,9861. Oberflächenspannung bei 20,1°: 36,32, bei 60,8°: 32,81, bei 84,1°: 30,76 dyn/cm.

4. Dekahydronaphthalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2), Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) $C_{13}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel.



a) **cis-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)** $C_{13}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch zweier cis-Formen (vgl. RAO, *Soc.* **1929**, 1959). — B. Beim Behandeln von cis- β -Dekalon-cyanhydrin (Syst. Nr. 1054) mit Natriumcyanessigester in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2843). — Krystalle (aus Äther). F: 168—170° (Zers.). — Geht bei der Destillation mit Acetanhydrid in ein bei 97° schmelzendes Anhydrid über.

b) **trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 197°** $C_{13}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Behandeln von [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-imid vom Schmelzpunkt 210° mit Kalilauge (RAO, *Soc.* **1929**, 1960, 1967). Neben der bei 175° schmelzenden Form (s. u.) beim Behandeln von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigsäure-äthylester mit alkoh. Kaliumcyanid-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 75%iger und anschließend mit ca. 60%iger Schwefelsäure (RAO, *Soc.* **1929**, 1959, 1965). Ein Gemisch der beiden Formen entsteht beim Behandeln von trans- β -Dekalon-cyanhydrin mit Natriumcyanessigester in Alkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2843; vgl. RAO, *Soc.* **1929**, 1959, 1960). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 185°; F: 197° (Zers.) (R.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Essigester (R.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder Kochen mit Essigsäureanhydrid in [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-anhydrid vom Schmelzpunkt 94° (Syst. Nr. 2477) über (R.; vgl. H., W.). Ist beständig gegen siedende Kalilauge und Bromwasserstoffsäure (R.). — Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und wenig konz. Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung und Zusatz von Alkali eine karmesinrote, grün fluoreszierende Lösung (R.).

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (RAO, *Soc.* **1929**, 1965). — $K_{p_{18}}$: 200°. $D_4^{20,5}$: 1,0495. $n_D^{20,5}$: 1,4759.

c) **trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 175°** $C_{13}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. s. o. beim Isomeren vom Schmelzpunkt 197°. — Nadeln und Tafeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 160°; F: 175° (RAO, *Soc.* **1929**, 1959, 1960, 1966). — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-anhydrid vom Schmelzpunkt 98° (Syst. Nr. 2477) über. Verhält sich gegen Resorcin und konz. Schwefelsäure wie das bei 197° schmelzende Isomere.

Monoamid $C_{13}H_{21}O_3N = C_{10}H_{16}(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-imid vom Schmelzpunkt 145° mit 25%iger Kalilauge (RAO, *Soc.* **1929**, 1967). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 210°; F: 217°.

5. „Norcedrendicarbonsäure“ $C_{13}H_{20}O_4 = C_{11}H_{18}(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) zitierte Literatur sowie NAVES, PAPAZIAN, PERROTTET, *Helv.* **26** [1943], 320; PLATTNER, KLÄUI, *Helv.* **26**, 1553. — B. Beim Behandeln von Norcedrenketosäure (Syst. Nr. 1285) mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 44, 60). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 209° (R., VAN M.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphortribromid und Brom Bromnorcedrendicarbonsäure (R., VAN M.). Gibt mit methylalkoholischer Schwefelsäure je nach den Bedingungen den niedriger-schmelzenden Monomethylester (R., VAN M.) oder den Dimethylester (TREIBS, *B.* **70** [1937], 2066).

Niedrigerschmelzender Monomethylester $C_{14}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Norcedrendicarbonsäure mit 5 Tln. Methanol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 60). — Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). *F*: 97° (R., VAN M.), 97–98° (TREIBS, *B.* 70 [1937], 2066), 98,5–99,5° (PLATTNER, KUSSEROW, KLÄUI, *Helv.* 25 [1942], 1354). — Verhalten bei der Elektrolyse in Natriummethylat-Lösung: R., VAN M., *A.* 471, 68.

Höhererschmelzender Monomethylester $C_{14}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch partielle Verseifung des Dimethylesters mit heißer 0,1 n-Kalilauge (TREIBS, *B.* 70 [1937], 2066) oder mit siedender 0,5 n-alkoholischer Kalilauge (PLATTNER, KUSSEROW, KLÄUI, *Helv.* 25 [1942], 1355). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 124° (T.), 130–131° (P., K., K.).

Dimethylester $C_{15}H_{24}O_4 = C_{11}H_{18}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Norcedrendicarbonsäure durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 61), durch 5-stdg. Kochen mit 4 Tln. absol. Methanol und 1 Tl. absol. Schwefelsäure (TREIBS, *B.* 70 [1937], 2066) und durch Behandlung mit Diazomethan (PLATTNER, KUSSEROW, KLÄUI, *Helv.* 25 [1942], 1354). — $K_{p_{0,4}}$: 157° (R., VAN M.); $K_{p_{20}}$: 173° (T.). D_{20}^{20} : 1,079; n_D^{20} : 1,458; α_D^{20} : –38,8° (T.). D_D^{20} : 1,081; n_D^{20} : 1,4730; $[\alpha]_D^{20}$: –43,5° (Methanol; $c = 1$) (P., K., K.). — Gibt bei der partiellen Verseifung den höhererschmelzenden Monomethylester (T.; P., K., K.; vgl. R., VAN M., *A.* 471, 45). Liefert beim Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther einen Methylester $C_{16}H_{26}O_3$ (s. u.).

Methylester $C_{16}H_{26}O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Norcedrendicarbonsäure-dimethylester (s. o.) und aus Norcedrenketosäure-methylester (Syst. Nr. 1285) durch Einw. von Methylmagnesiumhalogenid in Äther (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 69, 70). — $K_{p_{0,3}}$: 128° bis 130°; $K_{p_{0,4}}$: 135°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure eine Säure, deren Silbersalz mit Methyljodid einen Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4$ ($K_{p_{12}}$: 165–170°; D_D^{20} : 1,107; n_D^{20} : 1,4752; α_D^{20} : +128,5°) liefert.

„Bromnorcedrendicarbonsäure“ $C_{13}H_{18}O_4Br = C_{11}H_{17}Br(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Norcedrendicarbonsäure mit Phosphortribromid und Brom (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 46, 61). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 213–214°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge oder mit verd. Salzsäure eine ungesättigte Säure $C_{12}H_{18}O_2$ (S. 68).

10. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{22}O_4$.

1. **1-Cyclohexyl-hexen-(5)-dicarbonsäure-(3,3), Allyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Allyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure** $C_{14}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit siedender konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). *F*: 95–96°. — Geht bei ca. 120° in Allyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [β -Brom-äthyl]-cyclohexan mit Natrium-allylmalonsäure-diäthylester in Alkohol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — K_{p_2} : 142–145°. D_4^{25} : 0,9915. n_D^{25} : 1,4563.

2. **4-Isohexyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2), 4-Isohexyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure** $C_{14}H_{22}O_4 =$

$$(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$$

$$HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$$

a) cis-Form. *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Hydrierung von [cis-4-(δ -Methyl- γ -pentenyl)- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure]-anhydrid in Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol bei Zimmertemperatur (DIELS, ALDER, *A.* 470, 65, 83). — Ist nicht näher beschrieben. Lagert sich beim Erhitzen mit überschüssiger 30%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° in die trans-Form (s. u.) um.

b) trans-Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Wasser). *F*: 169–170° (DIELS, ALDER, *A.* 470, 83).

3. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-heptan-dicarbonsäure-(1,1), n-Hexyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure** $C_{14}H_{22}O_4 =$

$$HC \cdot CH \rangle CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$$

$$H_2C \cdot CH_2$$

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_6H_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium- Δ^2 -cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Hexylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2941). — K_{p_1} : 150–155°. D_D^{20} : 0,9867. n_D^{20} : 1,4572. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Hexyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure.

4. **Dicyclohexyl-dicarbonsäure-(1,1')** $C_{14}H_{22}O_4 =$

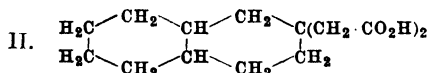
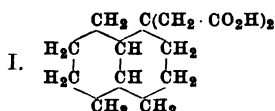
$$H_2C \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(CO_2H) \cdot (HO_2C) \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2$$

Mononitril, 1'-Cyan-dicyclohexyl-carbonsäure-(1) $C_{14}H_{21}O_3N = NC \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,1'-Dicyan-dicyclohexyl beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und beim Behandeln

mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure unter Erwärmen bis auf 100° (HARTMAN, R. 46, 152). — F: 185° (Zers.). Löslich in verd. Kalilauge, durch Säuren unverändert fällbar. — Bleibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd sowie beim Kochen mit Natrium und Alkohol unverändert.

Dinitril, 1,1'-Dicyan-dicyclohexyl $C_{14}H_{20}N_2 = NC \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{10} \cdot CN$. B. Beim Kochen von Bis-[1-cyan-cyclohexyl]-diimid (Syst. Nr. 2139) mit Toluol bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung (HARTMAN, R. 46, 151). — Blättchen. F: 220°. — Bleibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder 40%iger Kalilauge unverändert. Überführung in 1'-Cyan-dicyclohexyl-carbonsäure-(1) s. im vorangehenden Artikel.

5. Dekahydronaphthalin - diessigsäure - (1.1), Dekalin - diessigsäure - (1.1) $C_{14}H_{22}O_4$, Formel I. Leitet sich vom trans-Dekalin ab. — B. Beim Erhitzen von [trans-Dekalin-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid mit konz. Salzsäure auf 150—160° (HÜCKEL, WIEBKE, B. 59, 2840). — Krystalle (aus Wasser). F: 169°. — Geht bei der Destillation mit Acetanhydrid oder beim Eindampfen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad in das Anhydrid (F: 94°) über.



6. Dekahydronaphthalin - diessigsäure - (2.2), Dekalin - diessigsäure - (2.2) $C_{14}H_{22}O_4$, Formel II.

a) **cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2)** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. B. Aus [cis-Dekalin-bis-cyanessigsäure-(2.2)]-imid durch Hydrolyse mit heißer Schwefelsäure (RAO, Soc. 1929, 1968) oder mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° (HÜCKEL, WIEBKE, B. 59, 2843; vgl. R.). — Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 167° (H., W.; R.). Sehr schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, löslich in Aceton, Methanol und Alkohol, leicht löslich in Äther (R.). — Geht bei der Destillation mit Acetanhydrid oder beim Eindampfen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad in das Anhydrid (F: 91°) über (H., W.). — Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und etwas konz. Schwefelsäure, Verdünnen und Zufügen von Alkali eine karmesinrote, grün fluoreszierende Lösung (R.).

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. K_{P21} : 213°; $D_4^{18.8}$: 1,0487; $n_D^{18.8}$: 1,4792 (RAO, Soc. 1929, 1958).

b) **trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2)** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. B. Aus [trans-Dekalin-bis-cyanessigsäure-(2.2)]-imid durch Hydrolyse mit heißer Schwefelsäure (RAO, Soc. 1929, 1962). — Nadeln (aus Aceton). Sintert bei 165°; F: 175°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, ziemlich leicht in Äther und Alkohol. — Bleibt beim Kochen mit 25%iger Kalilauge, konz. Salzsäure, konz. Bromwasserstoffsäure oder Brom unverändert. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck und beim Behandeln mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid in das Anhydrid (F: 37°) über. — Verhält sich gegen Resorcin und konz. Schwefelsäure wie die cis-Form.

Dimethylester $C_{16}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Beim Kochen der Säure mit Methanol und Schwefelsäure (RAO, Soc. 1929, 1962). — K_{P12} : 190°.

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. K_{P16} : 209°; $D_4^{18.8}$: 1,0412; $n_D^{18.8}$: 1,4770 (RAO, Soc. 1929, 1958).

7. „Cedrendicarbonsäure“ $C_{14}H_{22}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2H)_2$ (H 780; E I 348). Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) und bei „Norcedrendicarbonsäure“ (S. 569) zitierte Literatur. — Zur Bildung durch Oxydation von Cedrenketosäure (Syst. Nr. 1285) mit Natriumhypobromit-Lösung (H 780; E I 348) vgl. a. RUZICKA, VAN MEUSEN, A. 471, 44, 57. — F: 182° (R., VAN M.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 280° (R., VAN M., A. 471, 54). Liefert beim Erwärmen mit Phosphortribromid und Brom und Eingießen des Reaktionsgemisches in Alkohol „Dibromcedrendicarbonsäure-diäthylester“. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 220—240° und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum entstehen geringe Mengen neutraler Produkte.

E I 348, Z. 19 v. u. nach „ $C_{12}H_{20}(CO_2 \cdot CH_3)_2$ “ füge ein „(S. 780)“.

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Behandeln von Cedrendicarbonsäure mit alkoh. Schwefelsäure (RUZICKA, VAN MEUSEN, A. 471, 45). — Wird durch 0,1 n-alkoh. Lauge vollständig verseift. Gibt beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eis eine Dioxy-Verbindung $C_{18}H_{34}O_2 = C_{12}H_{20}[C(CH_3)_2 \cdot OH]_2$.

($Kp_{0,5}$: 158—160°), die bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig ein Gemisch von sauren Produkten liefert (R., VAN M., A. 471, 43, 46, 55).

„Dibromcedrendicarbonsäure - diäthylester“ $C_{18}H_{28}O_4Br_2 = C_{12}H_{18}Br_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erwärmen von „Cedrendicarbonsäure“ mit Phosphortribromid und dann mit Brom und Eingießen des Reaktionsgemischs in Alkohol (RUZICKA, VAN MELSEN, A. 471, 46, 55). — Nicht rein erhalten. Siedet im Hochvakuum bei 190—192°.

11. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{24}O_4$.

1. 1-Cyclohexyl-hepten-(6)-dicarbonsäure-(4.4), Allyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure $C_{15}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Beim Kochen von [γ -Brom-propyl]-cyclohexan mit Natrium-allylmalonsäure-diäthylester in Alkohol (ADAMS, Mitarb., Am. Soc. 49, 2937). — Kp_5 : 170—172°. D_4^{20} : 0,9837. n_D^{20} : 1,4569. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen Allyl-[γ -cyclohexyl-propyl]-essigsäure.

2. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-octan-dicarbonsäure-(1.1), n-Heptyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure $C_{15}H_{24}O_4 = \begin{array}{c} HC : CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{32}O_4 = C_5H_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester mit n-Heptylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, Am. Soc. 49, 2941). — Kp_3 : 159—164°. D_4^{20} : 0,9791. n_D^{20} : 1,4582.

3. 1- α -Longiforsäure $C_{15}H_{24}O_4 = C_{13}H_{22}(CO_2H)_2$. B. Beim Behandeln von Longifolchinon (E II 7, 599) mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 10° (SIMONSEN, Soc. 123, 2648, 2661). — Rhomben (aus Essigester). Sintert bei 217°; F: 225—227° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —23,5° (Alkohol). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Essigester, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln. — Beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung und gegen siedende Chromessigsäure. Absorbiert nicht Brom in Eisessig. Wird beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 140° in 1- β -Longiforsäure übergeführt. 1- β -Longiforsäure entsteht auch, neben einem purpurroten amorphen Produkt, beim Behandeln von 1- α -Longiforsäure mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit Brom im Rohr auf 100°. 1- α -Longiforsäure gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid ein in Nadeln kristallisierendes, sehr leicht lösliches Anhydrid, das beim Kochen mit Wasser wieder in 1- α -Longiforsäure übergeht.

Dimethylester $C_{17}H_{28}O_4 = C_{13}H_{22}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus dem Silbersalz der 1- α -Longiforsäure und Methyljodid (SIMONSEN, Soc. 123, 2662). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

4. 1- β -Longiforsäure $C_{15}H_{24}O_4 = C_{13}H_{22}(CO_2H)_2$. B. s. o. im Artikel 1- α -Longiforsäure. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 197—198° (SIMONSEN, Soc. 123, 2662). $[\alpha]_D^{20}$: —49,3° (Alkohol). Sehr schwer löslich in kalter Ameisensäure, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung. Absorbiert nicht Brom in Chloroform. Läßt sich nicht in ein Anhydrid überführen. — Calciumsalz. Amorph. Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser.

12. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{26}O_4$.

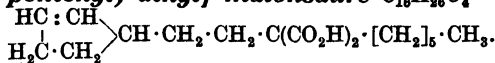
1. 8-Cyclohexyl-octen-(1)-dicarbonsäure-(4.4), Allyl-[δ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure $C_{16}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (ADAMS, Mitarb., Am. Soc. 49, 2937, 2939). — Kristalle (aus Benzol oder Aceton). F: 143°. — Geht beim Erhitzen auf ca. 170° in α -Allyl- ϵ -cyclohexyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Beim Kochen von Natrium-allylmalonsäure-diäthylester mit [δ -Brom-butyl]-cyclohexan in Alkohol (ADAMS, Mitarb., Am. Soc. 49, 2937, 2938). — Kp_4 : 168—170°. D_4^{20} : 0,9742. n_D^{20} : 1,4565.

2. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-nonan-dicarbonsäure-(1.1), n-Octyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure $C_{16}H_{26}O_4 = \begin{array}{c} HC : CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{34}O_4 = C_5H_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Natrium- Δ^2 -cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Octylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, Am. Soc. 49, 2941). — Kp_4 : 169—174°. D_4^{20} : 0,9765. n_D^{20} : 1,4591. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Octyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure.

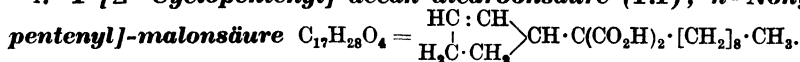
3. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-nonan-dicarbonsäure-(3.3), n-Hexyl-[β -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure $C_{16}H_{26}O_4 =$



Diäthylester $C_{20}H_{34}O_4 = C_6H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Kondensation von Natrium-n-hexylmalonsäure-diäthylester mit 1-[β -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — K_{p_2} : 152—155°. D_4^{20} : 0,9742. n_D^{20} : 1,4598. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen α -n-Hexyl- β -[Δ^2 -cyclopentenyl]-buttersäure.

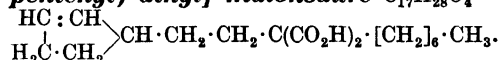
13. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{28}O_4$.

1. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-decan-dicarbonsäure-(1.1), n-Nonyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure $C_{17}H_{28}O_4 =$



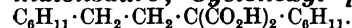
Diäthylester $C_{21}H_{36}O_4 = C_5H_7 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Kochen von Natrium- Δ^2 -cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Nonylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2941). — K_{p_5} : 183—187°. D_4^{20} : 0,9756. n_D^{20} : 1,4595. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Nonyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure.

2. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-decan-dicarbonsäure-(3.3), n-Heptyl-[β -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure $C_{17}H_{28}O_4 =$



Diäthylester $C_{21}H_{36}O_4 = C_5H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Kondensation von Natrium-n-heptylmalonsäure-diäthylester mit 1-[β -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p_{1,4}}$: 159—162°. D_4^{20} : 0,9649. n_D^{20} : 1,4602. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(3).

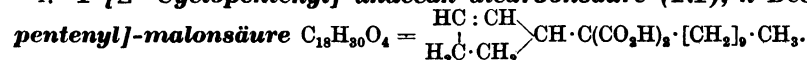
3. 1.3-Dicyclohexyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), α,γ -Dicyclohexyl-äthyl-malonsäure, Cyclohexyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure $C_{17}H_{28}O_4 =$



Diäthylester $C_{21}H_{36}O_4 = C_6H_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_6H_{11}$. B. Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonsäure-diäthylester mit [β -Brom-äthyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — $K_{p_{4,5}}$: 192°. D_4^{20} : 1,016. n_D^{20} : 1,4747. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen α,γ -Dicyclohexyl-buttersäure.

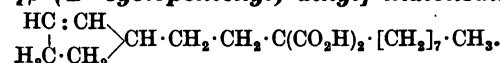
14. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{30}O_4$.

1. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-undecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Decyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure $C_{18}H_{30}O_4 =$



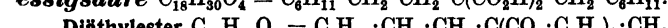
Diäthylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_5H_7 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Kondensation von Natrium- Δ^2 -cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Decylbromid (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p_{1,5}}$: 170—172°. D_4^{20} : 0,9642. n_D^{20} : 1,4616. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Decyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure.

2. 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-undecan-dicarbonsäure-(3.3), n-Octyl-[β -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure $C_{18}H_{30}O_4 =$



Diäthylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_5H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_3$. B. Bei der Kondensation von Natrium-n-octylmalonsäure-diäthylester mit 1-[β -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — K_{p_2} : 178—181°. D_4^{20} : 0,9624. n_D^{20} : 1,4605. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(3).

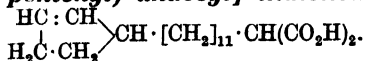
3. 1.4-Dicyclohexyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Hexahydrobenzyl-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure, Cyclohexylmethyl-[β -cyclohexyl-äthyl]-essigsäure $C_{18}H_{30}O_4 =$



Diäthylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_6H_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_{11}$. B. Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonsäure-diäthylester mit [β -Brom-äthyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — K_{p_3} : 186—188°. D_4^{20} : 1,003. n_D^{20} : 1,4725. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.4-Dicyclohexyl-butan-carbonsäure-(2).

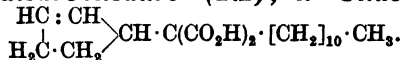
15. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{32}O_4$.

1. **12- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-dodecan-dicarbonsäure - (1.1), $[\omega$ -(Δ^2 -Cyclopentenyl)-undecyl]-malonsäure, Hydnocarpylmalonsäure $C_{19}H_{32}O_4$ =**



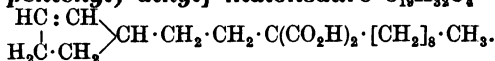
Rechtsdrehender Hydnocarpylmalonsäure - diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $C_5H_7 \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Hydnocarpylbromid (E II 5, 75) mit Natriummalonester in Alkohol (STANLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 51, 1517). — K_{p_2} : 182—183°. D_4^{20} : 0,9519. n_D^{20} : 1,4601. $[\alpha]_D^{20}$: +25,6° (Chloroform; c = 4,5). — Liefert beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen d-Chaulmoograsäure (S. 58).

2. **1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-dodecan-dicarbonsäure - (1.1), n -Undecyl- $[\Delta^2$ -cyclopentenyl]-malonsäure $C_{19}H_{32}O_4$ =**



Diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $C_5H_7 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Kondensation von Natrium- Δ^2 -cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n -Undecylbromid (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — K_{p_1} : 176—180°. D_4^{20} : 0,9598. n_D^{20} : 1,4622. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n -Undecyl- $[\Delta^2$ -cyclopentenyl]-essigsäure.

3. **1- Δ^2 -Cyclopentenyl-dodecan-dicarbonsäure - (3.3), n -Nonyl- $[\beta$ -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure $C_{19}H_{32}O_4$ =**



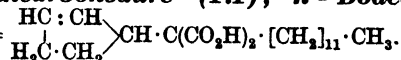
Diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $C_5H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Kondensation von Natrium- n -nonyl-malonsäure-diäthylester mit 1- $[\beta$ -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p_{1,5}}$: 176—180°. D_4^{20} : 0,9567. n_D^{20} : 1,4609. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(3).

4. **1.5-Dicyclohexyl-pentan-dicarbonsäure - (3.3), Bis- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Bis-[hexahydro- β -phenäthyl]-malonsäure $C_{19}H_{32}O_4$ = $(C_6H_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$.**

Diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $(C_6H_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Natrium-hexahydro- β -phenäthylmalonester und $[\beta$ -Brom-äthyl]-cyclohexan in siedendem Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — $K_{p_{1,5}}$: 200—202°. D_4^{20} : 0,9931. n_D^{20} : 1,4722. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.5-Dicyclohexyl-pentan-carbonsäure-(3).

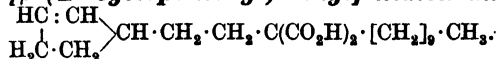
16. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{34}O_4$.

1. **1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-tridecan-dicarbonsäure - (1.1), n -Dodecyl- $[\Delta^2$ -cyclopentenyl]-malonsäure $C_{20}H_{34}O_4$ =**



Diäthylester $C_{24}H_{42}O_4$ = $C_5H_7 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Kondensation von Natrium- Δ^2 -cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n -Dodecylbromid (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — K_{p_2} : 193—196°. D_4^{20} : 0,9559. n_D^{20} : 1,4627. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n -Dodecyl- $[\Delta^2$ -cyclopentenyl]-essigsäure.

2. **1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-tridecan-dicarbonsäure - (3.3), n -Decyl- $[\beta$ -(Δ^2 -cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure $C_{20}H_{34}O_4$ =**

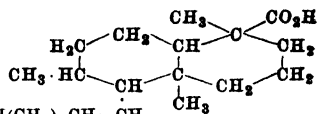


Diäthylester $C_{24}H_{42}O_4$ = $C_5H_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Kondensation von Natrium- n -decyl-malonsäure-diäthylester mit 1- $[\beta$ -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p_{2,1}}$: 183—187°. D_4^{20} : 0,9531. n_D^{20} : 1,4613. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-tridecan-carbonsäure-(3).

3. **1.6-Dicyclohexyl-hexan-dicarbonsäure - (3.3), $[\beta$ -Cyclohexyl-äthyl]- $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure $C_{20}H_{34}O_4$ = $C_6H_{11} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_{11}$.**

Diäthylester $C_{24}H_{42}O_4$ = $C_6H_{11} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_{11}$. B. Beim Kochen von Natrium- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit $[\gamma$ -Brom-propyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — $K_{p_{3,5}}$: 210—211°. D_4^{20} : 0,9928. n_D^{20} : 1,4713. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.6-Dicyclohexyl-hexan-carbonsäure-(3).

4. **1.6.10-Trimethyl-5- $[\gamma$ -methyl- δ -carboxy-butyl]-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(1), Tetrahydroagathendisäure** $C_{20}H_{34}O_4$, s. nebenstehende Formel (wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren).



B. Durch Hydrierung von Agathendisäure (S. 638) in Gegenwart von Platin oder Platinoxid in Eisessig oder Essigester (RUZICKA, HOSKING, A. 469, 188). — Zähle farblose Masse.

Dimethylester $C_{22}H_{38}O_4 = (CH_3)_3C_{10}H_{13}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in siedendem absolutem Äther (RUZICKA, HOSKING, A. 469, 186). — Dickflüssiges Öl. K_p : 189—190°; $K_{p_{0.1}}$: 165—166°. Ein von Hart-Manilakopal ausgehend gewonnenes Präparat zeigte D_4^{20} : 1,040; n_D^{20} : 1,4910; $[\alpha]_D^{20}$: +47,9° (Alkohol; $p = 4,4$).

17. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{36}O_4$.

1. **14- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-tetradecan-dicarbonsäure-(1.1), $[\omega$ - $(\Delta^2$ -Cyclopentenyl)-tridecyl]-malonsäure, Chaulmoogrylmalonsäure** $C_{21}H_{36}O_4 =$

$HC:CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH \\ CH_2 \end{array} \cdot CH \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(CO_2H)_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoogrylbromid (E II 5, 76) mit Natrium-malonester in Alkohol und Kochen des entstandenen Esters mit 10%iger Kalilauge (VAN DYKE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2394). — Nadeln (aus Benzol). F : 94—95°. $[\alpha]_D^{20}$: +45° (Chloroform; $c = 3,5$). — Liefert beim Kochen mit Xylol rechtsdrehende Chaulmoogrylessigsäure (S. 62).

2. **1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-tetradecan-dicarbonsäure-(3.3), n -Undecyl- $[\beta$ - $(\Delta^2$ -cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure** $C_{21}H_{36}O_4 =$

$HC:CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH \\ CH_2 \end{array} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{25}H_{44}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium- n -undecyl-malonsäure-diäthylester mit 1- $[\beta$ -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p_{2.1}}$: 190—194°. D_4^{20} : 0,9486. n_D^{20} : 1,4616. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-tetradecan-carbonsäure-(3).

3. **1.7-Dicyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), $[\beta$ -Cyclohexyl-äthyl]- $[\delta$ -cyclohexyl-butyl]-malonsäure** $C_{21}H_{36}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$.

Diäthylester $C_{25}H_{44}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Natrium- $[\beta$ -cyclohexyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit $[\delta$ -Brom-butyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — $K_{p_{3.5}}$: 208—210°. D_4^{20} : 0,9817. n_D^{20} : 1,4710. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.7-Dicyclohexyl-heptan-carbonsäure-(3).

4. **1.7-Dicyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(4.4), Bis- $[\gamma$ -cyclohexyl-propyl]-malonsäure** $C_{21}H_{36}O_4 = (C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3)_2 \cdot C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{25}H_{44}O_4 = (C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — K_p : 216—218°. D_4^{20} : 0,9811. n_D^{20} : 1,4710. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.7-Dicyclohexyl-heptan-carbonsäure-(4).

18. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{38}O_4$.

1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-pentadecan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester, n -Dodecyl- $[\beta$ - $(\Delta^2$ -cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{26}H_{46}O_4 =$

$HC:CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH \\ CH_2 \end{array} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium- n -dodecyl-malonsäure-diäthylester mit 1- $[\beta$ -Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $K_{p_{3.2}}$: 197—201°. D_4^{20} : 0,9460. n_D^{20} : 1,4618. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1- $[\Delta^2$ -Cyclopentenyl]-pentadecan-carbonsäure-(3).

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

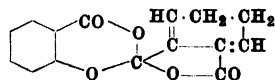
1. Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. **Cyclohexadien-(2.6)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^{2-6} -Dihydrophthalsäure**

$C_8H_8O_4 = \begin{array}{c} H_2C:CH:C:CO_2H \\ H_2C:CH:C:CO_2H \end{array}$ (H 782). Löst sich unverändert in kalter konzentrierter Schwefelsäure; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure sowie bei der Einw. von konz. Schwefelsäure + Acetanhydrid, von absol. Salpetersäure oder von Stickstoffdioxid in Eisessig in der Kälte

erfolgt Dehydrierung zu Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid (VAN ALPHEN, R. 47, 170, 171). Die bei der Umsetzung mit 2 Atomen Brom entstehende Verbindung wird als 3.6-Dibrom-Δ¹-tetrahydrophthalsäure angesehen (VAN A.).

Dichlorid, Δ^{2,6}-Dihydrophthalylchlorid C₈H₆O₂Cl₂ = C₆H₄(COCl)₂. B. Beim Erwärmen von Δ^{2,6}-Dihydrophthalsäure mit PCl₅ im Rohr im Wasserbad (KAUFMANN, VOSS, B. 56, 2509, 2512). — Gelbliches Öl. Kp.₁₃: 122°. — Lagert sich beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in 3.3-Dichlor-5.6-dihydro-phthalid (Syst. Nr. 2462) um. Gibt beim Kochen mit Dinatriumsalicylat in Benzol die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2960).

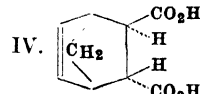
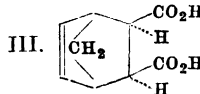
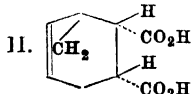
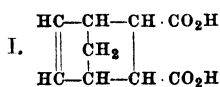


2. Cyclohexadien - (3.5) - dicarbonsäure - (1.2), Δ^{3,5} - Dihydrophthalsäure
C₈H₆O₄ = $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. Inaktive trans-Form (H 783). Zur Bildung bei der elektrolitischen Reduktion von Phthalsäure (METTLER, B. 89, 2941) vgl. SOMLO, Z. El. Ch. 35, 774.

Diäthylester C₁₂H₁₀O₄ = C₆H₆(CO₂C₂H₅)₂. B. Neben der freien Säure bei der elektrolitischen Reduktion von Phthalsäure in wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleielektroden (SOMLO, Z. El. Ch. 35, 775). — Kp: 261—262° (korr.); siedet im Hochvakuum bei 97°. Löslich in Äther. Unlöslich in 10%iger Natronlauge. — Wird durch wäbr. Alkali nicht verändert, durch 15%ige alkoholische Kalilauge in der Kälte verseift.

2. Dicarbonsäuren C₈H₁₀O₄.

Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) - dicarbonsäure-(2.3), 3.6-Methylen-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure C₈H₁₀O₄, Formel I. cis-endo-Form (Formel II)¹⁾. Zur Konfiguration vgl. ALDER, STEIN, A. 504 [1933], 224, 235. — B. Durch Addition von Maleinsäureanhydrid



an Cyclopentadien in Benzol unter Kühlung und Kochen des entstandenen [cis-endo-3.6-Methylen-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure]-anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit Wasser (DIELS, ALDER, A. 460, 103, 112). — Krystalle (aus Wasser). F: 177—179°; der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig (D., A.). — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sowie Bromwasser sofort (D., A.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in sodaalkalischer Lösung cis-endo-3.6-Methylen-hexahydrophthalsäure (D., A.).

3. Dicarbonsäuren C₁₀H₁₂O₄.

1. [3-Methyl-Δ^{2,6}-cyclohexadienyl] - malonsäure C₁₀H₁₂O₄ = $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

[3-Methyl-Δ^{2,6}-cyclohexadienyl] - cyanessigsäure - methylester C₁₁H₁₃O₂N = CH₃ · C₆H₆ · CH(CN) · CO₂CH₃. B. s. beim höherschmelzenden [3-Methyl-Δ²-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester, S. 577. — Nadeln (aus Methanol + Petroläther). F: 42° (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 1575). — Umlagerung durch Natriummethylat s. beim höherschmelzenden [3-Methyl-Δ²-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Chloroform ein gelbes, öliges Dibromid. Bei der Einw. von konz. Ammoniak bilden sich 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) (S. 728) und das Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ (Syst. Nr. 3369). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung α-[3-Methyl-Δ^{2,6}-cyclohexadienyl]-α-cyan-propionsäure-methylester (S. 578).

2. [3-Methyl-Δ²-cyclohexenyliden] - malonsäure C₁₀H₁₂O₄ = $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

[3-Methyl-Δ²-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 183° (Zers.) C₁₀H₁₁O₂N = CH₃ · C₆H₇ · C(CN) · CO₂H. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit 1 Mol Natrium-cyanessigsäure-äthylester in Alkohol (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 3234, 3237). —

¹⁾ Die cis-exo-Form (Formel III) und die trans-Form (Formel IV) werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] von ALDER, STEIN (A. 504, 224, 235, 245, 247) beschrieben.

Prismen (aus Aceton). F: 183° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Malonsäure. Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Methyljodid [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 60°.

Die von FARMER, ROSS (Soc. 1926, 1575) durch Hydrolyse von [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-äthylester erhaltene [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure (F: 149°) ist ein Gemisch aus der vorangehenden Verbindung und einem nicht näher beschriebenen Stereoisomeren (F., R., Soc. 1926, 3234 Anm.). Dieses Produkt hat auch in der von KNOEVENAGEL, MOTTEK (B. 37, 4469) auf analoge Weise erhaltenen, als Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ (H 788) angesehenen Substanz vorgelegen (F., R., Soc. 1926, 1572, 1575).

Niedrigerschmelzender [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_7 : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. s. im folgenden Artikel. Entsteht ferner aus dem Silbersalz der [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure (F: 183°) und Methyljodid (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 3238). — Prismen (aus Petroläther). F: 60° (F., R., Soc. 1926, 1574, 3238). Kp₂: 165—170°. — Umlagerung durch Natriummethylat-Lösung s. im folgenden Artikel. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Chloroform [1-Brom-3-methyl- Δ^2 -cyclohexenyl]-bromcyanessigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 65° (S. 563) (F., R., Soc. 1926, 1576). Gibt mit konz. Ammoniak 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) (S. 728) und das Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids (Syst. Nr. 3369) (F., R., Soc. 1926, 1573, 1577). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad α -[3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]- α -cyan-propionsäure-methylester (S. 578) (F., R., Soc. 1926, 1573, 1576).

Höhererschmelzender [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_7 : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form und einer bei 88° schmelzenden stickstoffhaltigen Substanz beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Cyanessigsäure-methylester in Gegenwart von Piperidin auf 120—125° (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 1574). — Prismen (aus Petroläther). F: 74°. — Lagert sich bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung in der Kälte teils in die niedrigerschmelzende Form, teils in [3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester (S. 576) um; das hierbei entstehende Gleichgewichtsgemisch enthält höhererschmelzenden und niedrigerschmelzenden [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester und [3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester ungefähr im Verhältnis 4,2 : 1 : 1,5. Gleichgewichtsgemische ähnlicher Zusammensetzung entstehen auch bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf die niedrigerschmelzende Form und auf [3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Chloroform [1-Brom-3-methyl- Δ^2 -cyclohexenyl]-bromcyanessigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 77° (S. 563). Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak bilden sich 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) (S. 728) und das Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids (Syst. Nr. 3369); diese Verbindungen entstehen auch beim Behandeln mit Cyanessigsäure-methylester in alkoh. Ammoniak bei 0°. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad α -[3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]- α -cyan-propionsäure-methylester (S. 578).

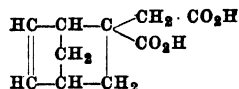
[3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_7 : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 788). Ist ein Gemisch von Stereoisomeren (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 3234 Anm.). — B. Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Cyanessigester (vgl. H 788) in Gegenwart von Piperidin (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 1571, 1575). — F: 58° (F., R.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 149° (s. o.) (F., R.; vgl. KNOEVENAGEL, MOTTEK, B. 37 [1904], 4469); bei nachfolgendem Erhitzen mit Wasser auf 180° oder Kochen mit 15%iger Salzsäure erhält man [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-essigsäure-nitril (S. 63) (F., R.).

Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ (H 788). Vgl. [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 149°, s. o.

Verbindung $C_{11}H_{13}O_3$ (H 788). Die von KNOEVENAGEL, MOTTEK (B. 37, 4472) als hochschmelzende und niedrigschmelzende Form bezeichneten Präparate (H 788) sind Methylester der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}O_2N$ (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 1571); wie weit sie mit einzelnen Verbindungen dieser Zusammensetzung zu identifizieren sind, ist ungewiß.

3. 3-Äthyliden-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), 3-Äthyliden- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure $C_{10}H_{12}O_4 = \begin{array}{c} HC \cdot C(\cdot CH \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ cis-Form. B. Beim Behandeln von cis-Hexatrien-(1.3.5) (?) (E II 1, 230) oder von trans-Hexatrien-(1.3.5) (E II 1, 243) mit Maleinsäureanhydrid in Benzol zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 100°, und Kochen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit Wasser (FARMER, WARREN, Soc. 1929, 908, 909). — Prismen (aus Wasser). F: 164—166° (Zers.).

4. **Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2), 2.5-Methylen-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 2.5-Methylen-1-carboxy- Δ^3 -cyclohexenylessigsäure** $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Addition von Itaconsäureanhydrid an Cyclopentadien in Benzol und Erwärmen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit Wasser (DIELS, ALDER, A. 460, 102, 117). — Krystalle (aus Wasser). F: 150—151°. Schwer löslich in kaltem Wasser.



4. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_4$.

1. **1-[$\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadienyl]-propan-dicarbonsäure-(1.3)(?), α -[$\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadienyl]-glutarsäure(?)** $C_{11}H_{14}O_4 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} (?)$.

B. Bei der Alkalischemelze von α -[2-Oxo-cyclohexyl]-glutarsäure (KENDALL, OSTERBERG, *Am. Soc.* 49, 2058). Beim Erhitzen von 2-Oxo-4.5.6.7-tetrahydro-cumaran-[\beta-propionsäure]-(3) mit konz. Natronlauge im Wasserstoffstrom auf ca. 180° (K., O.). — Krystalle (aus Wasser). F: 219° (unkorr.). — Addiert in Eisessig-Lösung langsam 2 Atome Brom unter Bildung eines unbeständigen Dibromids.

2. **Methyl-[3-methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-malonsäure** $C_{11}H_{14}O_4 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$.

α -[3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]- α -cyan-propionsäure-methylester, **Methyl-[3-methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester** $C_{12}H_{15}O_2N = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Beim Erhitzen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester (S. 577) oder von [3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester (S. 576) mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (FARMER, ROSS, *Soc.* 1926, 1573, 1576). — Kp₁₁: 160°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung bei ca. 35° α -[3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienyl]-propionitril (S. 64).

3. **[3.5-Dimethyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-malonsäure** $C_{11}H_{14}O_4 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

[3.5-Dimethyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_2N = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_8 \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 789). Die von KNOEVENAGEL, MOTTEK (B. 37, 4474) bei gelinder Einw. von Alkali erhaltene Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ (H 789) ist vermutlich sterisch und strukturell nicht einheitliche [3.5-Dimethyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure $C_{11}H_{13}O_2N$ gewesen (vgl. [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 149°, S. 577).

4. **1-[Δ^2 -Cyclopentenyl]-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1), Allyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-malonsäure** $C_{11}H_{14}O_4 = \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$. B. Man erwärmt Natrium- Δ^2 -cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit Allylbromid in Toluol auf ca. 90° und verseift den entstandenen Ester erst mit methylalkoholischer, dann mit isoamylalkoholischer Kalilauge (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 519, 520). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 146° (Zers.) bei langsamem Erhitzen. — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in Allyl-[Δ^2 -cyclopentenyl]-essigsäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indicator titrieren.

5. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_4$.

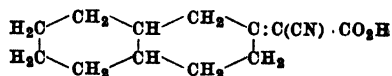
1. **[Δ^2 -Cyclohexenyl]-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Allyl-[Δ^2 -cyclohexenyl]-malonsäure-diäthylester** $C_{16}H_{24}O_4 = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$.

B. Aus Natrium-allylmalonsäure-diäthylester und 3-Brom-cyclohexen-(1) in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 442655; C. 1927 I, 2951; *Frdl.* 15, 1473). — Kp₅: 150—152°. — Liefert beim Kochen mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung 5-Allyl-[Δ^2 -cyclohexenyl]-barbitursäure (Syst. Nr. 3621).

6. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{18}O_4$.

trans-Dekahydro- β -naphthyliden-cyanessigsäure

$C_{13}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen des Äthylesters (S. 579) mit Natriummethylat-Lösung (Rao, *Soc.* 1929, 1964). — Amorph. — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck trans- Δ^2 (oder Δ^1)-Oktalin-essigsäure-(2)-nitril (S. 68).



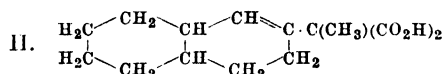
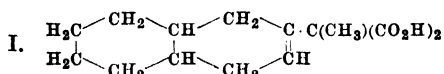
trans-Dekahydro- β -naphthyliden-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_2N = C_{10}H_{16} : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von trans- β -Dekalon mit Cyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Piperidin, zuletzt auf dem Wasserbad (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2026; RAO, *Soc.* **1929**, 1958, 1963). — Viscose Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch (R.). K_{p14} : 208° (R.), 197° (V.). D_{14}^{20} : 1,0607 (R.); D_{14}^{20} : 1,0523; D_{14}^{20} : 1,0239; D_{14}^{20} : 1,0091 (V.). Oberflächenspannung zwischen 21,6° (37,37 dyn/cm) und 85° (32,07 dyn/cm): V. n_D^{20} : 1,5130 (R.); n_D^{20} : 1,5108 (V.). Gibt mit Natriumäthylat-Lösung eine rasch verschwindende rote Färbung (R.). — Liefert bei der Oxydation mit eiskalter 1%iger Permanganat-Lösung trans- β -Dekalon (RAO, *Soc.* **1929**, 1964). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther trans-Dekalyl-(2)-cyanessigsäure-äthylester (S. 569) und geringe Mengen Bis-trans-dekahydronaphthyl-(2,2')-bis-cyanessigsäure-äthylester-(2,2') (S. 732) (VOGEL). Addiert Brom sehr langsam (R.). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf 90° Methyl- $[\Delta^2$ (oder Δ^1)-oktahydronaphthyl-(2)]-cyanessigsäureäthylester (s. u.) (R.). Beim Behandeln mit alkoh. Kaliumcyanid-Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit 60%iger Schwefelsäure erhält man je nach den Bedingungen die stereoisomeren Formen des [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-imids vom Schmelzpunkt 210° und 145° (Syst. Nr. 3203) oder der trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 197° und 175° (S. 569) (R., *Soc.* **1929**, 1965, 1966). Bei der Kondensation mit Cyanessigester in gesättigtem alkoholischem Ammoniak bildet sich [trans-Dekalin-2,2'-bis-cyanessigsäure]-imid (Syst. Nr. 3369) (R., *Soc.* **1929**, 1964).

7. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{20}O_4$.

1. 4-[δ -Methyl- γ -pentenyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2), 4-[δ -Methyl- γ -pentenyl]- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure, 4-Isohexenyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure $C_{14}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot CO_2H$, cis-Form. B. Beim

Erwärmen von Myrcen (E II 1, 245) mit Maleinsäureanhydrid auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit warmer 30%iger Kalilauge (DIELS, ALDER, A. 470, 65, 81, 82). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 122—123°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. — Entfärbt sofort sodaalkalische Permanganat-Lösung und Brom in Chloroform. Liefert beim Erhitzen mit 35%iger wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1.1-Dimethyl- $\Delta^{9,10}$ -oktahydronaphthalin-dicarbon-säure-(5.6) (s. u.).

2. **Methyl - [Δ^2 (oder Δ^1) - oktahydronaphthyl - (2)] - malonsäure** $C_{14}H_{20}O_4$.
Formel I oder II.

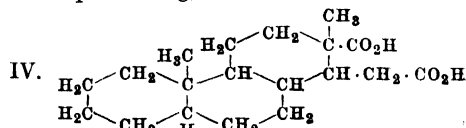
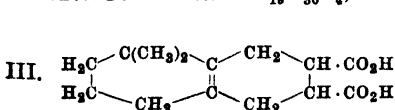


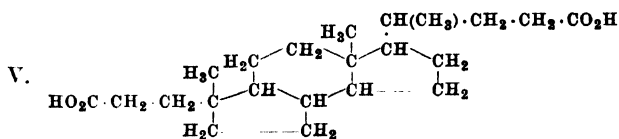
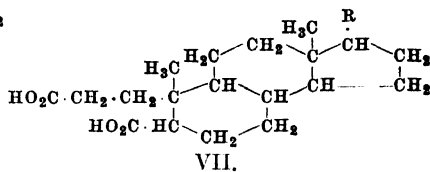
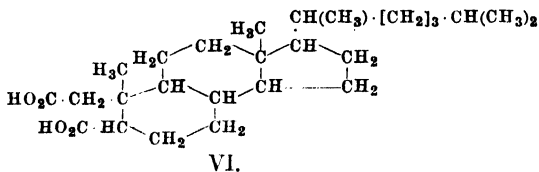
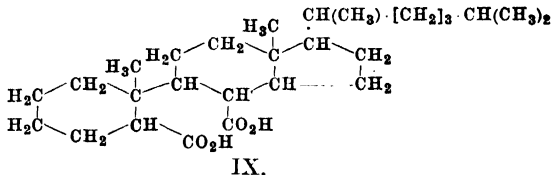
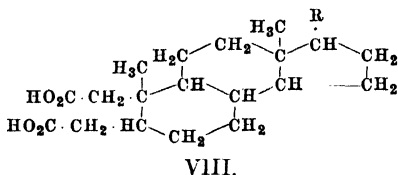
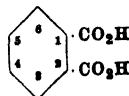
Methyl- $[\Delta^2$ (oder Δ^1)-oktahydronaphthyl-(2)]-cyanessigsäure-äthylester, α - $[\Delta^2$ (oder Δ^1)-Oktalyl-(2)]- α -cyan-propionsäure-äthylester $C_{16}H_{23}O_3N = C_{10}H_{15} \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, trans-Form. *B.* Beim Erwärmen von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigsäure-äthylester mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf 90° (Rao, Soc. 1929, 1958, 1964). — $K_{P_{17}}$: 192° . D_{40}^{25} : 1,0366. n_D^{25} : 1,4910. Unlöslich in Kaliumcyanid-Lösung. — Entfärbt Brom in Chloroform rasch. Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° α -[trans-Dekahydronaphthyliden-(2)]-propionitril (S. 69).

3. 1.1-Dimethyl- Δ^{10} -oktahydronaphthalin-dicarbonsäure-(5.6) $C_{14}H_{20}O_4$, Formel III. B. Beim Erhitzen von cis-4-[δ -Methyl- γ -pentenyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2) (s. o.) mit 35%iger wässriger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, A. 470, 65, 82). — Kristalle (aus Wasser). F: 206–207°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung erst nach mehrstündiger Einwirkung. Liefert beim Behandeln mit siedendem Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. Nr. 2478).

8. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{30}O_4$.

Ätiobiliansäure $C_{19}H_{30}O_4$, Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



9. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{36}O_4$.*Desorcyloxansäure* $C_{22}H_{36}O_4$, Formel V, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.10. Dicarbonsäuren $C_{26}H_{44}O_4$.*Dicarbonsäure* $C_{26}H_{44}O_4$ aus *Dihydrocholesterin*, Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.11. Dicarbonsäuren $C_{27}H_{46}O_4$.1. *Dicarbonsäuren* $C_{27}H_{46}O_4$ aus *Cholesterin* („Dihydro-Dielssäure“) und aus *Koprostanol* oder *Epikoprostanol*, Formel VII [R = CH(CH₃) · CH₂ · CH₂ · CH₂ · CH(CH₃)₂], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.2. *Dicarbonsäure* $C_{27}H_{46}O_4$ aus *Cholestanol* oder *Epicholestanol*, Formel VIII [R = CH(CH₃) · CH₂ · CH₂ · CH(CH₃)₂], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.3. *Dicarbonsäure* $C_{27}H_{46}O_4$ aus *Cholestanon-(6)*, Formel IX, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.12. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{48}O_4$.*Dicarbonsäure* $C_{28}H_{48}O_4$ aus *Ergostanol* und *Epiergostanol*, Formel VII [R = CH(CH₃) · CH₃ · CH₂ · CH(CH₃) · CH(CH₃)₂], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.13. Dicarbonsäuren $C_{29}H_{50}O_4$.*Dicarbonsäure* $C_{29}H_{50}O_4$ aus *Sitostanol*, Formel VII oder VIII [R = CH(CH₃) · CH₂ · CH₂ · CH(CH₃) · CH(CH₃)₂], s. 4. Hauptabteilung, Sterine. [MATERNE]4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.1. Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.1. *Benzol-dicarbonsäure-(1.2)*, *Phthalsäure* $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (H 791; E I 349). Die von Phthalsäure abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

Bildung und Darstellung von Phthalsäure sowie Phthalsäureanhydrid.

Phthalsäureanhydrid entsteht beim Leiten von Naphthalin-Dampf und Luft über verschiedene, meist Vanadinsäure oder Vanadate enthaltende Katalysatoren bei höherer Temperatur (CONOVER, GIBBS, *J. ind. eng. Chem.* 14, 120; C. 1922 I, 809; MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.*

47, 103 T; C. 1928 I, 3029; WOHL, D.R.P. 379822; *Frdl.* 14, 450; I. G. Farbenind., D.R.P. 445565; C. 1927 II, 868; *Frdl.* 15, 396; Verein für chemische und metallurgische Produktion, D.R.P. 478192; C. 1929 II, 3252; *Frdl.* 16, 669; BARRETT Co., A.P. 1374722; C. 1922 II, 1055). Ausbeuten an Phthalsäureanhydrid beim Leiten von Naphthalin und Luft über verschiedene Katalysatoren bei 397—456°: CONOVER, GIBBS, *J. ind. eng. Chem.* 14, 122. Ausführung der Reaktion im Laboratoriumsmaßstab: H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 164. Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid entstehen ferner beim Erhitzen von Naphthalin mit Luft in Gegenwart von Sodälösung unter Druck auf 260°, neben anderen Produkten (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 333; C. 1921 I, 537). Beim Belichten einer Mischung von Naphthalin und Chlorpikrin, neben Benzoesäure (PIUTTI, BADOLATO, R. A. L. [5] 33 I, 477). Beim Einleiten von Chlor in eine erwärmte Suspension von Naphthalin in verd. Natronlauge, der eine aus Mangandioxyd und Kaliumhydroxyd erhaltene Schmelze zugefügt wurde (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 377990; C. 1924 I, 1101; *Frdl.* 14, 441).

Beim Leiten von o-Xylol und Luft über Zinnvanadat, am besten bei 290° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 103 T; C. 1928 I, 3029). Neben anderen Produkten bei der Belichtung einer Mischung von Pseudocumol und Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, R. A. L. 33 I, 478). Beim Leiten von Tetralin und Luft über Zinnvanadat bei 280° (M.). Aus Tetralin durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2333; v. B., Tetralin-Ges., D.R.P. 405459; C. 1925 I, 1531; *Frdl.* 14, 453). Bei der Oxydation von Hydrinden mit Permanganat in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2334). Beim Erhitzen von β -Naphthochinon mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf 90—95° (CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 992). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Anthracen mit Luft in Gegenwart von Sodälösung auf 260° unter Druck (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 336; C. 1921 I, 537). Beim Erhitzen von 1,2-Dibrom-benzol mit Kaliumcyanid und Kupfer(I)-cyanid in Wasser auf 200° (ROSENMUND, STRUCK, D.R.P. 327049; C. 1921 II, 73; *Frdl.* 13, 270).

In geringen Mengen neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Steinkohle in Gegenwart von Sodälösung bei 250° (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 209; C. 1922 IV, 1064; FL., SCHR., TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 269, 281, 289; C. 1922 IV, 1065).

Physikalische Eigenschaften von Phthalsäure.

Röntgenographische Untersuchung: HERZOG, *Phys. Z.* 27, 379; C. 1926 II, 558; BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* 99, 260. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4650,7 cal₁₅/g (in Luft gewogen) (VERKADE, COOPS, *R.* 47, 608). Lichtabsorption wäßr. Lösungen zwischen 360 und 220 m μ : DAHM, *J. opt. Soc. Am.* 15, 266; C. 1928 I, 1682. Lumineszenz bei Erregung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc. 1927*, 126. Fluoreszenzspektrum einer alkal. Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung: ALBRECHT, *Ph. Ch.* 136, 329. Die an Handelspräparaten beobachtete Tribolumineszenz verliert sich mit fortschreitender Reinigung (GHIGI, *G.* 57, 286).

100 g Wasser lösen bei 20° 0,574 g Phthalsäure (FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Bio. Z.* 188, 106; vgl. SMITH, *Am. Soc.* 43, 1920). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) von Phthalsäure in Wasser zwischen 25° (0,7014) und 85° (7,687): McMASTER, BENDER, WEIL, *Am. Soc.* 43, 1207. Löslichkeit in 10%iger und 15%iger Natriumsulfat-Lösung bei 25—85°: McM., B., W.; in wäßr. Lösungen der Natriumsalze der Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) bei 20°: FR., SL. Bei 25° lösen 100 g p-Cymol ca. 0,026 g (WHEELER, *Am. Soc.* 42, 1845). Phthalsäure ist löslich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* 47, 105), unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd und Ammoniak (DE CARLI, *G.* 57, 351). Verteilung (bei 25°) zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Äther: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 223, 623; zwischen Wasser und Olivenöl: BÖSEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* 20 [1911/12], 565; zwischen Glycerin und Aceton: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 733. Ausscheidung gefärbter Krystalle aus Methylviolett enthaltenden Lösungen in 50%igem Alkohol: TAMMANN, LAASS, *Z. anorg. Ch.* 172, 79. Einfluß auf die Bildung von Gelatine-Gel: POPOFF, SEISOFF, *Bio. Z.* 156, 100.

Schmelzdiagramm des binären Systems mit Phthalsäureanhydrid (Eutektikum, E: 129,7° bei ca. 2 Gew.-% Phthalsäure): MONROE, *J. ind. eng. Chem.* 11, 1118; C. 1921 I, 285. Dichte von Lösungen in Anilin bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 31, 553. Bewegung auf Wasser: ZAHN, *R.* 45, 790. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 68; *Ж.* 60, 107; HEYNE, POLANYI, *Ph. Ch.* 132, 393; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708.

Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: REMESOW, *Bio. Z.* 207, 77; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* 33, 1503; in Anilin bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* 31, 559; in Alkohol bei steigendem Zusatz von Ammoniak, Harnstoff oder Aminen bei 25°: HÖZL, *M.* 47, 776. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Luft und einer Lösung von Phthalsäure in sehr verd. Salzsäure: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* 123, 334.

Elektrolytische Dissoziationskonstante ¹⁾ der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 18°: $1,70 \times 10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt; unter Berücksichtigung der Ionenaktivitäten) (MIZUTANI, *Ph. Ch.* 118, 322); bei 50°: $1,01 \times 10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt; unter Berücksichtigung der Ionenaktivitäten) (ÖLANDER, *Ph. Ch.* [A] 144, 72). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 in wäßr. Lösung bei 15°: 8×10^{-6} (kolorimetrisch bestimmt) (I. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. [Berlin 1923], S. 166); bei 18°: $10,5 \times 10^{-6}$ (potentiometrisch bestimmt) (ML., *Ph. Ch.* 118, 322), 4×10^{-6} (potentiometrisch bestimmt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 140, 297); bei 30°: $4,65 \times 10^{-6}$ (potentiometrisch bestimmt) (MORTON, *Soc.* 1928, 1410). Dissoziationskonstanten der 1. und 2. Stufe bei 18° in Methanol-Wasser-Gemischen: MIZUTANI, *Ph. Ch.* 118, 333; KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 46; in Alkohol-Wasser-Gemischen: ML., *Ph. Ch.* 118, 322. Dissoziationskonstanten der 1. und 2. Stufe in wäßr. Aceton: I. M. KOLTHOFF, Säure-Basen-Indikatoren [Berlin 1932], S. 218. pH wäßr. Lösungen von Phthalsäure + Natriumphthalat: CRAY, WESTRIP, *Trans. Faraday Soc.* 21, 331; *C.* 1926 I, 3258.

Katalytische Wirkung von Phthalsäure auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* 108, 205. Einfluß auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure und auf die Zersetzung von Glucose durch Alkali: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 679, 680; *C.* 1921 I, 131.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Vgl. a. das chemische Verhalten von Phthalsäureanhydrid (Syst. Nr. 2479). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in verd. Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, *Ж.* 61, 657; *C.* 1931 II, 428. Saures Kaliumphthalat wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (z. B. bei EMK-Messungen mit Hilfe der Wasserstoff-Elektrode) zum sauren Kaliumsalz der cis-Hexahydrophthalsäure reduziert (DRAVES, TARTAR, *Am. Soc.* 47, 1227). Phthalsäure gibt bei der elektrolytischen Reduktion (vgl. H 793) in schwefelsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung an Bleielektroden trans-4⁵-Dihydro-phthalsäure und deren Diäthylester (S. 576) (SOMLO, *Z. El. Ch.* 35, 775). Geschwindigkeit der Hydrierung von Natriumphthalat durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickeloxyd unter Druck (vgl. H 793): IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* 59, 309. Überführung von Phthalsäure und phthalsäuren Salzen in Benzoesäure und Benzol durch Erhitzen mit Wasser unter gewöhnlichem und erhöhtem Druck: SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 85, 92, 93, 94, 95, 96; *C.* 1924 I, 2424; durch Erhitzen mit Sodalösung unter Druck: F. FISCHER, SCHR., *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 309; *C.* 1922 III, 1187. Beim Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lösung von Phthalsäure (vgl. H 793) in verd. Natronlauge oder Kalilauge erhält man neben 4-Chlor-phthalsäure auch etwas 4,5-Dichlor-phthalsäure (AYLING, *Soc.* 1929, 253). Beim Erwärmen des Silbersalzes mit Jod in Benzol entsteht eine komplexe Verbindung, die beim Behandeln mit Wasser in Silberjodid, Silberjodat und Phthalsäure zerfällt (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 75; vgl. BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15 [1882], 460). Phthalsäure gibt bei 4-stdg. Erhitzen mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20 % SO_3) auf 215° 4-Sulfo-phthalsäure (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1498). Bei der Einw. von siedendem Thionylchlorid erhält man Phthalsäureanhydrid (MCMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 148). Phthalsäure liefert bei der Einw. von Hexamethylentetramin N,N'-Methylen-di-phthalimid (Syst. Nr. 3211) (PASSERINI, *G.* 53, 335).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 412. Über Giftwirkung auf Pflanzen vgl. MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* 28 [1924], 402. Neutrales Kaliumphthalat wirkt auf junge Bohnenpflanzen nicht ein (CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* 51 I, 203). Einfluß von saurem Kaliumphthalat auf das Wachstum von Tomaten- und Gerstenkeimlingen: DUSTMAN, *Ber. Physiol.* 28 [1924], 66; *C.* 1925 I, 852. Wachstumshemmende Wirkung auf *Bac. tuberculosis*: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 25, 129; *C.* 1925 I, 2699.

Analytisches.

Vgl. a. Nachweis und Bestimmung von Phthalsäurediäthylester, S. 585—586. — Der H 796 angegebene Nachweis auf Grund der Bildung von Fluorescein beim Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure ist nicht spezifisch (TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5 [1922], 605; HOLDE, BLEYBERG, AZIZ, *Z. ang. Ch.* 42, 283). Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform und durch Überführung in verschiedene Salze: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 390. Eine ca. 2%ige Lösung von Phthalsäure gibt mit einigen Kubikzentimetern 4%iger Kupfersulfat-Lösung, der unmittelbar vor Ausführung der Reaktion wenig

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] geben MAXWELL, PARTINGTON (*Trans. Faraday Soc.* 33 [1937], 671) die Werte $k_1 = 1,05 \times 10^{-3}$, $k_2 = 5,2 \times 10^{-6}$ an (bei 25°; potentiometrisch bestimmt, für die Ionenstärke $\mu = 0,03$ berechnet). Nach HAMER, PINCHING, ACREE (*Bur. Stand. J. Res.* 35 [1945], 539; *Chem. Abstr.* 40 [1946], 3044) und H., A. (*Bur. Stand. J. Res.* 35, 381; *Chem. Abstr.* 40, 1379) ist bei 25° $k_1 = 1,12 \times 10^{-3}$; $k_2 = 3,9 \times 10^{-6}$.

Pyridin zugesetzt wurde, keine Fällung (Unterscheidung von Terephthalsäure) (RIFAN, *Bulet. Cluj* 3 [1926], 308; *Chem. Abstr.* 21 [1927], 3858). Phthalsäure wird durch Kaliumdichromat in heißer schwefelsaurer Lösung vollständig oxydiert und kann durch Ermittlung des Dichromatverbrauchs bestimmt werden (TÄUFEL, WAGNER, *Fr.* 67, 19). Phthalsäure läßt sich neben Benzoesäure durch Fällung als Bleisalz annähernd bestimmen (SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 86; *C.* 1924 I, 2424).

Salze der Phthalsäure (Phthalate).

Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (E I 350). Die Löslichkeit in Wasser nimmt beim Einleiten von Ammoniak ab (WEITZ, *Z. El. Ch.* 31, 546). — Hydroxylaminsalz $2\text{NH}_2\cdot\text{OH} + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 134,5° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Neutrales Natriumphthalat $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ (vgl. H 796; E I 350). Zur Zusammensetzung vgl. FOOTE, SMITH, *Am. Soc.* 46, 84. Zustandsdiagramm des ternären Systems Natriumphthalat-Natriumsulfat-Wasser bei 0°, 25° und 35°: F., SM., *Am. Soc.* 46, 87; vgl. NORTON, JOHNSTON, *Am. J. Sci.* [5] 12, 479; *C.* 1927 I, 689. Flockungsvermögen für Eisen(III)-hydroxyd-Sol: WEITZ, STAMM, *B.* 61, 1151. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Lösungen bei 25°: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 379. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 129. — Kaliumphthalate: $2 \text{ KC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$. B. Entsteht beim Abkühlen einer gesättigten wäßrigen Lösung von $\text{KC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (DODGE, *Am. Soc.* 42, 1656). Nadeln. — $\text{KC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (H 796; E I 350). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 25° 10,23 bis 10,25, bei 35° 12,67, beim Siedepunkt 36,12 g $\text{KC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (HENDRIXSON, *Am. Soc.* 42, 727). Einfluß auf die Koagulation von Milchalbunin und Eieralbumin: ZOLLER, *Am. Soc.* 43, 915. Lichtabsorption wäßr. Lösungen: SAUNDERS, *C.* 1928 II, 1361. Durch EMK-Messungen ermittelte pH -Werte von Lösungen in Wasser bei 25°: OAKES, SALISBURY, *Am. Soc.* 44, 949; WOOD, MURDICK, *Am. Soc.* 44, 2009; DRAVES, TARTAR, *Am. Soc.* 47, 1227; von Lösungen in Natronlauge verschiedener Konzentration bei 18°: KOLTHOFF, *Bio. Z.* 195, 245; in Natronlauge und Salzsäure verschiedener Konzentration bei 10—60°: K., TEKELENBURG, *R.* 46, 37. Zeitliche Änderungen des Potentials der wäßr. Lösung gegen die Wasserstoff-Elektrode (vgl. MERILL, *Am. Soc.* 43, 2690; OAKES, S.; W., MU.; CLARK, *Am. Soc.* 44, 1072) sind durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (s. S. 582) zu erklären (D., T.). Saures Kaliumphthalat gibt mit Krystallviolett zwischen pH 2,2 und 4,4 flockige Niederschläge (ZOLLER, *Am. Soc.* 43, 914). Verwendung als Urmaß in der Acidimetrie: HENDRIXSON, *Am. Soc.* 42, 725; DODGE, *Am. Soc.* 42, 1655; KLING, LASSIEUR, *Chim. et Ind.* 11 [1924], 1555; *C.* 1924 II, 1116. Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 632. — $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (H 796; E I 350). Bei 20° lösen sich in 100 cm^3 absol. Alkohol 16,1, in 100 cm^3 95%igem Alkohol 25,2, in 100 cm^3 absol. Methanol 792 mg (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 16 [1927], 11). Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für das Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$ bei 0°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* 43, 2286. — Kupfersalze: $\text{CuC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (H 796; E I 350). Löst sich bei 30° in etwa 30 Tln. Wasser (POOLE, *Soc.* 1928, 1378). — $\text{CuC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Blaue Schuppen. Wird durch kalten 50%igen Alkohol hydrolysiert (RILEY, *Soc.* 1929, 1310). Potentiometrische Untersuchung der Stabilität: R.

Magnesiumsalz. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Lösungen bei 25°: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 379.

Thallium(I)-salz. Prismen. F: 168—170° (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* 127, 2370).

$\text{Mo}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$. B. Aus Dinatriumphthalat und $(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ in warmer wäßriger Lösung (BUCKNALL, CARTER, WARDLAW, *Soc.* 1927, 519). Braun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilauge. — Uranylsalz $\text{UO}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$. Citronengelb, mikrokrySTALLIN (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 268). Ziemlich beständig beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton.

Phthalatopentamminkobalt(III)-nitrat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. B. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{NO}_3$ und Phthalsäure in Wasser bei 60° (DUFF, *Soc.* 123, 563, 569). Rötliche Krystalle. Mäßig löslich in kaltem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* 123, 573. Gibt keinen Niederschlag mit Kaliumchromat. — Phthalatodipentamminkobalt(III)-nitrat $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4))(\text{NO}_3)]_2$. B. Man erwärmt das Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mit verd. Salpetersäure auf 45°, neutralisiert die Lösung mit 2n-Natronlauge und erwärmt mit 1 Mol Dinatriumphthalat auf 45° (DUFF, *Soc.* 123, 561, 568). Rötliche Krystalle. Mäßig löslich in warmem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* 123, 573. Die wäßr. Lösung gibt mit Kaliumchromat einen bräunlichgelben Niederschlag. — cis-Phthalatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]\text{X}$: Bromid $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]\text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}$. B. Aus dem Salz $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CO}_3)]\text{Br} + x\text{H}_2\text{O}$ (E II 4, 686) und Phthalsäure in siedendem Wasser (D., *Soc.* 119, 1984). Violettrote Tafeln. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* 121, 454. — Nitrat $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]\text{NO}_3 + 2,5\text{H}_2\text{O}$. Violette Nadeln (D., *Soc.* 119, 1984). — Saures Phthalat $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$. Rosa Tafeln (D.,

Soc. 119, 1984). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Saures Phthalat der trans-Dichlorodiäthylendiaminkobalt(III)-base (vgl. E II 4, 684) $[Co en_2Cl_2]C_8H_5O_4$. Smaragdgrüne Tafeln (D., Soc. 119, 1987).

Saure Phthalate sekundärer und tertiärer acyclischer Amine. Verteilung zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 731, 734.

Funktionelle Derivate der Phthalsäure.

Phthalsäure-monomethylester $C_8H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 797). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 371. — Zerfällt oberhalb 125° rasch in Phthalsäureanhydrid und Methanol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 201; C. 1927 I, 78). Liefert beim Erhitzen im Vakuum mit l-Menthol bei Gegenwart von Natrium auf 90° Phthalsäure-mono-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 2057).

Phthalsäure-dimethylester, Dimethylphthalat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 797; E I 350). B. Aus 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Syst. Nr. 2366) beim Eindampfen mit Methanol im Vakuum (OTT, B. 55, 2124). — *Darst.* Durch 1½-stdg. Kochen von Phthalsäure mit 5 Tln. 15%iger methylalkoholischer Schwefelsäure (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5 [1926], 196). — $K_{P_{760}}: 283,7^\circ$ (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 20, 111); $K_{P_{763}}: 283,8^\circ$ (GARDNER, BREWER, *Ind. eng. Chem.* 29 [1937], 179; C. 1937 II, 3304). Dampfdruck zwischen 82° (0,3 mm) und 151° (11,6 mm): G., B. $D_{25}^0: 1,188$; $n_D^{25}: 1,5138$ (G., B.). Dipolmoment: 2,3 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 424), 2,8 D (verd. Lösung; Benzol) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] 3, 370). 1000 g Wasser lösen bei 25° ca. 4 g (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 459; C. 1928 II, 760). Phthalsäuredimethylester bildet binäre Azeotrope mit 1-Brom-naphthalin ($K_{P_{760}}: 278,85^\circ$; 61 Gew.-% 1-Brom-naphthalin) und mit Acenaphthen ($K_{P_{760}}: 276,35^\circ$; 66,5 Gew.-% Acenaphthen) (LECAT).

Zersetzt sich auch bei 50-stdg. Kochen kaum (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 196; C. 1927 I, 78). Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Benzol anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad 1.2-Bis-[α -oxy-isopropyl]-benzol (OTT, B. 61, 2123). Gibt bei der Umsetzung mit 5 Mol Phenylmagnesiumbromid und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf und unter vermindertem Druck 10.10-Diphenyl-anthron-(9) (HOWELL, *Am. Soc.* 42, 2335; vgl. BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* 1927, 506, 510). — Schmeckt intensiv bitter (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 459; C. 1928 II, 760). Giftwirkung auf Mäuse: HA., HO. Zur pharmakologischen Wirkung vgl. a. F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, *Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel* [Berlin 1938], S. 176. — Phthalsäuredimethylester findet unter dem Namen Palatinol M als Weichmachungsmittel für plastische Massen und Kautschuk-Mischungen Verwendung (NOLL, *Ch. Z.* 51 [1927], 566; TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 197, 231, 232; I. MELLAN, *Industrial solvents* [New York 1939], S. 423; H. GNAMM, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 389).

$C_{10}H_{10}O_4 + TiCl_4$. Hellgelbes krystallines Pulver (SCAGLIARINI, TARTARINI, *R. A. L.* [6] 4, 322). Zersetzt sich an feuchter Luft. — $C_{10}H_{10}O_4 + SnCl_4(?)$. Krystallines Pulver. F: 146° (Zers.) (HIEBER, A. 439, 126). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte. — $C_{10}H_{10}O_4 + SnBr_4$. Ein Gemisch aus je 1 Mol der Komponenten scheidet bei -20° außerordentlich hygroskopische, in Ligroin leicht lösliche Krystalle aus, die bei Zimmertemperatur schmelzen (H., A. 439, 130).

Phthalsäure-monoäthylester $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 797; E I 350). Zerfällt nach NAGEL, ABELSDORFF (*Wiss. Veröff. Siemens* 5, 201; C. 1927 I, 78) schon bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur in Phthalsäureanhydrid und Äthylalkohol. Geschwindigkeit der Veresterung durch wenig Wasser enthaltenden Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROFF, *M.* 52, 324.

Phthalsäure - methylester - äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 798). B. Durch Umsetzung von Phthalsäure-monoäthylester mit Thionylchlorid und mit Methanol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 201; C. 1927 I, 78). — Zersetzt sich bei 50-stdg. Kochen im Kohlendioxidstrom teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid, Äthylen und Methanol.

Phthalsäure-diäthylester, Diäthylphthalat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 798; E I 351). B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Tetraäthylorthosilikat auf 160° (DEARING, REID, *Am. Soc.* 50, 3060). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phthalsäure-dichlorid mit Äther in Gegenwart von Zink (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 124).

Erstarrt beim Abkühlen mit flüssiger Luft glasig (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 31, 392; C. 1923 III, 1137). $D_{25}^{20}: 1,1250$ (KROLLPFEIFFER, A. 430, 202); $D_{25}^{20}: 1,1105$ (POUND, *J. phys. Chem.* 30, 794, 815); $D_{25}^{20}: 1,0872$ (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). Viskosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 14; Viskosität bei 55°: 0,04184 g/cmsec (MCBAIN,

HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). $n_D^{16.8}$: 1,5010; $n_D^{16.8}$: 1,5049; $n_D^{16.8}$: 1,5157; $n_D^{16.8}$: 1,5247 (Kr.); $n_D^{55.7}$: 1,4824; $n_D^{55.7}$: 1,4866; $n_D^{55.7}$: 1,4966; $n_D^{55.7}$: 1,5057 (v. Au., H., *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). Strömungsdoppelbrechung: V., W. Ultrarot-Absorptionsspektrum bei 1—2,5 μ : SMITH, BOORD, *Am. Soc.* **48**, 1515. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Diäthylphthalat: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 230; *C.* **1929** I, 840. Dipolmoment: 2,4 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 424).

1000 g Wasser lösen bei 25° ca. 1 g (HANDY, HOYT, *J. amer. pharm. Assoc.* **17**, 459; *C.* **1928** II, 760). Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und Kp: 80—100°): PRINS, *R.* **42**, 26. Dampfdrucke von binären Gemischen mit Methanol oder Alkohol: FOOTE, DIXON, *Am. J. Sci.* [5] **17**, 149, 150; *C.* **1929** I, 1811. Diäthylphthalat ist mit Alkohol-Dampf etwas flüchtig (LYONS, *J. am. pharm. Assoc.* **11**, 263). Dichten und Brechungsindices einiger Gemische mit Naphthalin und mit 1,4-Dichlor-naphthalin: KROLLFFEFFER, *A.* **430**, 202, 204.

Phthalsäurediäthylester zersetzt sich bei 8-stdg. Kochen im Kohlendioxyd-Strom unter Bildung von Äthylen, Äthylalkohol, Phthalsäureanhydrid und Phthalsäure-monoäthylester (?) (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 197; *C.* **1927** I, 78). Liefert beim Kochen mit Magnesiumamidjodid $Mg(NH_2)_2I$ in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Phthalimid (ONDO, CALDERARO, *G.* **53**, 72). Beim Erhitzen mit Äthylenglykol anfangs auf 190° und anschließend im Vakuum auf 300° erhält man polymere Glykolphthalate (s. S. 597) (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2568). Bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit Benzidin entsteht N.N'-Bis-[2-carbäthoxy-benzoyl]-benzidin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 251). Phthalsäurediäthylester gibt beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid und Destillieren des Reaktionsprodukts 10.10-Diphenyl-anthron-(9) (SHIBATA, *Soc.* **95** [1909], 1453; HEWITT, STEINBERG, *Pr. chem. Soc.* **28** [1913], 140; HOWELL, *Am. Soc.* **42**, 2333; BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 510). Die Umsetzung mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther führt zu 2,2'-Dimethyl-2''-o-toluy-triphenylcarbinol (E II 8, 259) (WEISS, KORCZYN, HEIDRICH, *M.* **45**, 210 Anm.). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 414; F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 176.

Zur Verwendung als Weichmachungsmittel (Palatinol A) vgl. a. NOLL, *Ch. Z.* **51** [1927], 566; TH., H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 197, 231, 232; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 424; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 386. Zur Verwendung als Vergällungsmittel für Alkohol vgl. HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **11** [1923], 928; UTZ, *P. C. H.* **65** [1924], 202.

Nachweis von Phthalsäurediäthylester. Mit Phthalsäurediäthylester denaturierter Alkohol gibt bei teilweisem Eindampfen und Eingießen in sehr verd. Natronlauge eine milchige Trübung (RALEIGH, MARIE, *Am. Soc.* **47**, 590). Beim Eindampfen einer größeren Probe mit verd. Natronlauge, Ansäuern mit Salzsäure, Extrahieren mit Alkohol + Äther und Erhitzen des Extrakts entsteht ein Sublimat von Phthalsäureanhydrid (THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426; *C.* **1925** II, 1105). Ätherische Öle, denen Phthalsäurediäthylester zugesetzt ist, geben bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge eine krystallinische Ausscheidung von Kaliumphthalat (THOMS, UNGER, *Ar.* **1926**, 574; HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **15**, 458; **16**, 7; *C.* **1926** II, 1701; **1927** I, 2248); beim Eindampfen des Verseifungsprodukts, Versetzen mit Phosphorsäure und Sublimieren tritt Phthalsäureanhydrid auf (E. GILDEMEISTER in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. IV [Berlin 1933], S. 1015).

Zum Nachweis von Phthalsäurediäthylester in Alkohol führt CALVERT (*Am. J. Pharm.* **94**, 702; *C.* **1923** IV, 733) die beim Eindampfen mit Alkalilauge entstehende Phthalsäure durch Umsetzung mit Phenol und Schwefelsäure in Phenolphthalein über, das am Verhalten gegen Alkali erkannt wird; vgl. a. LEFFMANN, TRUMPER, *Am. J. Pharm.* **97** [1925], 509; SCOTT, WILL, *J. am. pharm. Assoc.* **16**, 417; *C.* **1927** II, 612; SZANCER, *P. C. H.* **70**, 503; *C.* **1929** II, 2232. Das Verfahren eignet sich auch zum Nachweis in Parfümen (BREITHUT, APFELBAUM, *Ind. eng. Chem.* **17**, 534; *C.* **1925** II, 1100). LYONS (*J. am. pharm. Assoc.* **11** [1922], 264) weist die bei der Verseifung entstandene Phthalsäure durch die beim Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure und Auflösen in Alkali auftretende gelbgrüne Fluorescenz (s. a. S. 582) nach; das Verfahren ist wiederholt modifiziert und auch zum Nachweis in äther. Ölen vorgeschlagen worden (vgl. z. B. HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **11**, 936; **14**, 228; **15**, 456; *C.* **1923** III, 1359; **1925** II, 2108; **1926** II, 1701; ANDREW, *Ind. eng. Chem.* **15**, 838; *C.* **1923** IV, 908; UTZ, *P. C. H.* **65** [1924], 205; LEFFMANN, *Am. J. Pharm.* **96**, 504; *C.* **1924** II, 2800; THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426; **40**, 196; *C.* **1925** II, 1105; **1926** II, 1701; HALEY, *Ind. eng. Chem.* **18** [1926], 1313); über Fehlerquellen des Verfahrens vgl. z. B. RALEIGH, MARIE, *Am. Soc.* **47**, 589; THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426; BÜMMING, *Apoth.-Ztg.* **48**, 615; *C.* **1933** II, 1045. Der von EILLES (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **45**, 380; *C.* **1924** I, 255) beschriebene Nachweis durch Erhitzen der entstandenen Phthalsäure mit Pyrogallol und konz. Schwefelsäure (Auftreten einer violettroten bis blauroten Färbung) ist unzuverlässig (WEWERS, *Pharm. Ztg.* **69**, 346; *C.* **1924** II, 251; UTZ, *P. C. H.* **65** [1924], 203; HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 222; THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426;

C. 1925 II, 1105; SCHMITT, *Z. Unters. Lebensm.* 51, 56; C. 1926 I, 3284; vgl. a. LEFFMANN, TRUMPER, *Am. J. Pharm.* 97, 510; C. 1926 I, 183).

Quantitative Bestimmung von Phthalsäurediäthylester in Alkohol durch Verseifung mit Kalilauge oder Natronlauge und titrimetrische Ermittlung des Alkaliverbrauchs: SZANCER, *P. C. H.* 70 [1929], 503. Bestimmung in äther. Ölen durch Wägung des bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge entstandenen Kaliumphthalats: THOMS, UNGER, *Ar.* 1926, 573; HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 16, 12; C. 1927 I, 2248; WALBAUM, ROSENTHAL, *J. pr.* [2] 124, 73; *Ber. Schimmel* 1929, 195.

Phthalsäure-monopropylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Propylalkohol auf dem Wasserbad (BRUNEL, *Am. Soc.* 45, 1335). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 54—55°.

Phthalsäure-methylester-propylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Propylalkohol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 203; C. 1927 I, 78). — Kp: 294—296° (unter sehr geringer Zersetzung). — Zersetzt sich bei längerem Kochen im Kohlendioxyd-Strom unter Bildung von Propylen und Methanol.

Phthalsäure-dipropylester, Dipropylphthalat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Phthalsäure und Propylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 199). — Kp: 304—305°. — Zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid, Propylen und Propylalkohol.

Phthalsäure-methylester-isopropylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Isopropylalkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 204; C. 1927 I, 78). — Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt. Beim Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre entstehen Methanol und Propylen.

Phthalsäure-diisopropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ (H 798). Besitzt schwachen Geruch und scharfen bitteren Geschmack. $D_{15,6}^{20}$: 1,0625; n_D^{20} : 1,4900 (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 460; C. 1928 II, 760).

Phthalsäure-monobutylester $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Bei 8-stdg. Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Butylalkohol (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; C. 1926 I, 495). — Tafeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 73—74°. Löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in Alkalien.

Phthalsäure-methylester-butylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Butylalkohol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 205; C. 1927 I, 78). — Ist nicht destillierbar. Beim Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre entstehen Methanol und Butylen.

Phthalsäure-äthylester-butylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von Phthalsäure-monoäthylester und Butylbromid oder von Phthalsäure-monobutylester und Äthylbromid mit verd. Natronlauge (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; C. 1926 I, 495). — Flüssigkeit. Kp₇₆₀: 327—330° (Zers.); Kp₂₀: 183°. D_4^{20} : 1,0793. n_D^{20} : 1,4950. Unlöslich in Wasser.

Phthalsäure-dibutylester, Dibutylphthalat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. B. Durch Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Butylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (WEISSENBARGER, WALDMANN, *M.* 45, 395) oder von Chlorwasserstoff (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; C. 1926 I, 495). — Zähflüssigkeit. Kp₇₆₀: 340,7° (GARDNER, BREWER, *Ind. eng. Chem.* 29 [1937], 179); Kp₂₀: 210°; Kp₂₀: 206° (DU P. DE N. & Co.). Dampfdruck zwischen 89° (0,1 mm) und 176,3° (4,1 mm): GA., BR., *Ind. eng. Chem.* 29, 181. D_4^{20} : 1,0501; n_D^{20} : 1,4911 (DU P. DE N. & Co.); D_4^{20} : 1,047; n_D^{20} : 1,4900 (GA., BR.). Viskosität bei 18°: ca. 0,0146 g/cmsec (WEI., WA.). — Zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 200; C. 1927 I, 78). — Pharmakologisches Verhalten: F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 177. — Findet unter dem Namen Palatinol C als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose-Lacke Verwendung (NOLL, *Ch. Z.* 51 [1927], 566; TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 198, 231, 232; I. MELLAN, *Industrial solvents* [New York 1939], S. 424; H. GNAMM, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 387).

Saures Phthalat des d-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-d-sek.-butylester $C_{11}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 351). F: 48° (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* 1926, 1935). $[\alpha]_D^{20}$: +39,5° (Alkohol) (W., S., Sc.); $[\alpha]_D^{20}$: +37,2°; $[\alpha]_D^{20}$: +36,4°; $[\alpha]_D^{20}$: +35,1° (Alkohol) (LOMBAERS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 233; C. 1924 II, 2388). Rotationsdispersion in Alkohol

bei 19,8° und 34°: L. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester: L., *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 235, 236. — Brucinsalz. F: 159° (W., S., So.).

Saures Phthalat des l-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-l-sek.-butylester $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. $[\alpha]_D^{20}$: —38,4° (Alkohol; c = 5) (KENYON, SNEELGROVE, *Soc.* **127**, 1170).

Saures Phthalat des dl-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 351). F: 59–60° (korr.) (im Capillarröhrchen), 63–63,5° (korr.) (bei raschem Erhitzen einer erstarrten Schmelze von 3–3,5 g) (Lombaers, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 243; *C.* **1924** II, 2388). Bei langsamem Abkühlen einer Schmelze tritt bei 54,1° ein Haltepunkt auf. Schmelzdiagramme der binären Systeme mit Phthalsäure-mono-d-sek.-butylester, mit dl-sek.-Butylalkohol und mit Phthalsäureanhydrid (Eutektikum bei 53,6° und 5 Mol-% Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester) und des ternären Systems mit dl-sek.-Butylalkohol und Phthalsäureanhydrid: L., *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 238–243. — Zerfällt bei längerem Erwärmen auf den Schmelzpunkt unter vermindertem Druck teilweise in Phthalsäureanhydrid und dl-sek.-Butylalkohol (L., *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 245).

Phthalsäure-methylester-isobutylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Isobutylalkohol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 206; *C.* **1927** I, 78). — Gelbliches Öl. Kp: 303–304°. — Bei längerem Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre entstehen Methanol und Isobutylen.

Phthalsäure-diisobutylester, Diisobutylphthalat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Isobutylalkohol und Schwefelsäure (D: 1,71) in Toluol (I. G. Farbenind., D.R.P. 516135; *C.* **1931** I, 2265; *Frdl.* **16**, 2996). — Kp: 295–298° (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 200; *C.* **1927** I, 78), 305–315° (NOLL, *Ch. Z.* **51** [1927], 566). D_4^{20} : 1,0490 (N.). — Zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid (NA., A.). — Über Verwendung als Weichmacher (Palatinol I C) vgl. NOLL; TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 199, 223; H. GNAMM, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 390.

Phthalsäure-methylester-tert.-butylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. B. Durch Einw. von Phthalsäure-methylester-chlorid auf aus tert.-Butylalkohol und Äthylmagnesiumbromid hergestelltes tert.-Butylmagnesiumbromid (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 207; *C.* **1927** I, 78). — Nicht rein erhalten. Braunes Öl. Ist nicht unzersezt destillierbar. — Beim Kochen unter Ausschluß von Luft entstehen Methanol und Isobutylen.

Saures Phthalat des d-Methylpropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 351). Vgl. dazu LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 592.

Saures Phthalat des dl-Methylpropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 351). B. Aus dl-Methylpropylcarbinol und Phthalsäureanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 591). — Krystalle (aus Äther). F: 62–63°.

Phthalsäure-diisoamylester, Diisoamylphthalat $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. Riecht schwach nach Isoamylalkohol. Kp₇₄₄: 330–338° (Zers.) (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 460; *C.* **1928** II, 760). $D_{15,6}^{20}$: 1,0220; n_D^{20} : 1,4871 (H., H.). — Ist als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose und Acetylcellulose-Lacke verwendbar (TH. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 199, 231, 232; I. MELLAN, *Industrial solvents* [New York 1939], S. 425; H. GNAMM, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 390).

Saures Phthalat des d-Methylisobutylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 352). B. Durch Erhitzen von dl-Methylisobutylcarbinol mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid auf 115° und Spaltung des entstandenen inakt. Phthalats mit Hilfe von Brucin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **65**, 509). — Ein nicht besonders gereinigtes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20}$: +51,8°.

Saures Phthalat des d-Methyl-n-hexyl-carbinols, Phthalsäure-mono-d-octyl-(2)-ester $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H 798; E I 353). Zur Bildung durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin (H 798) vgl. KENYON, *Soc.* **121**, 2542. — D_4^{20} : 1,027; $D_4^{20,5}$: 1,022; $D_4^{20,5}$: 1,016; $D_4^{20,5}$: 1,015 (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 184). $\alpha_D^{20,5}$: +33,40°; $\alpha_{20,5}^{20,5}$: +35,02°; $\alpha_{240,1}^{20,5}$: +40,46° (unverdünnt; l = 10 cm) (R., Mitarb.). — Natriumsalz. Rotationsdispersion in wäßriger und alkoholischer Lösung bei 15–17°: RULE, MILES, MAC GILLIVRAY, *Soc.* **1929**, 2281; vgl. R., HILL, *Soc.* **1931**, 2651.

Saures Phthalat des l-Methyl-n-hexyl-carbinols, Phthalsäure-mono-l-octyl-(2)-ester $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H 798; E I 353). B. Wird aus den bei der Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton (H 798) erhaltenen Mutterlaugen durch teilweises Einengen, Eintragen in verd. Salzsäure und Umkrystallisieren aus 90%iger Essigsäure optisch rein erhalten (KENYON, *Soc.* **121**, 2540).

Saures Phthalat des d-Methylvinylcarbinols $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1175). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 52—53°. $[\alpha]_D^{20}$: +40,5° (Alkohol; *c* = 5). — Brucinsalz. Blättchen (aus Aceton). *F.*: 120—122°.

Saures Phthalat des l-Methylvinylcarbinols $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Man säuert die bei der Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton erhaltenen leichter löslichen Anteile an und krystallisiert den erhaltenen Ester erst aus Ligroin und wenig Äther, dann mehrmals aus Ligroin um (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1175). — Krystalle. *F.*: 52—53°. $[\alpha]_D^{20}$: —40,6° (Alkohol).

Saures Phthalat des dl-Methylvinylcarbinols $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von dl-Methylvinylcarbinol mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 100° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1174). — Krystallisiert aus kaltem Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 5°.

Saures Phthalat des d-Äthylvinylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Strychnin in Alkohol (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1175). — Blaßgelbes viscoses Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +26,2° (Alkohol; *c* = 5). — Strychninsalz. *F.*: 159—160°.

Saures Phthalat des dl-Äthylvinylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von dl-Äthylvinylcarbinol mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 100° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1174). — Öl.

Saures Phthalat des d-Methylallylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton; das Salz der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus, das der linksdrehenden Form bleibt in den Mutterlaugen (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 81, 429). — $[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (Äther; *c* = 2,5).

Saures Phthalat des l-Methylallylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Wurde nicht optisch rein erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: —4° (Äther) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 81, 429).

Saures Phthalat des dl-Methylallylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Methylallylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 81, 429). — Sirup.

Saures Phthalat des l-Methylpropenylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 81, 705). — Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: +30,8° (Äther; *c* = 26). — Brucinsalz. Krystalle (aus Aceton). $[\alpha]_D^{20}$: —13,7° (Alkohol; *c* = 5,6).

Saures Phthalat des d-Methylpropenylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Methylpropenylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 81, 705). — *F.*: 90°.

Saures Phthalat des l-Propylvinylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Alkohol oder von Brucin in Aceton (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1176). — Krystallin. *F.*: 58—60°. $[\alpha]_D^{20}$: —16,1° (Alkohol; *c* = 5). — Strychninsalz. *F.*: 170—172°. — Brucinsalz. Nadeln (aus Aceton). *F.*: 118—120°.

Saures Phthalat des dl-Propylvinylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von dl-Propylvinylcarbinol mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 100° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1174). — *F.*: 62—63°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Saures Phthalat des d-Methyl-γ-butenyl-carbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 79, 486). — $[\alpha]_D^{20}$: +43,8° (Äther; *c* = 20).

Saures Phthalat des dl-Methyl-γ-butenyl-carbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dl-Methyl-γ-butenyl-carbinol und Phthalsäureanhydrid in Pyridin, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 79, 486). — Krystalle (aus Petroläther).

Saures Phthalat des Hexen-(3)-ols-(1) $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$ (E I 357). — Silbersalz. *F.*: 140° (VAN ROMBURGH, *C.* 1920 I, 83).

Saures Phthalat des d-Butylvinylcarbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 50—52° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1177). $[\alpha]_D^{20}$: +12,6°. — Morphinsalz. Würfel. *F.*: 114—116°.

Saures Phthalat des l-Butylvinylcarbinols $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Alkohol; das Strychninsalz der l-Form scheidet sich zuerst aus, die leichter löslichen Anteile geben beim Ansäuern und Umsetzen mit Morphin das Morphinsalz der d-Form (s. o.) (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1177). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 50—52°. $[\alpha]_D^{20} = -12,6^\circ$ (Alkohol; *c* = 5). — Strychninsalz. Tafeln. *F.*: 174—176°.

Saures Phthalat des dl-Butylvinylcarbinols $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Butylvinylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid (DELABY, *C. r.* 175, 970; *Bl.* [4] 83, 623; *A. ch.* [9] 19, 300; KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1174) oder mit Phthalsäureanhydrid und Pyridin (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 587). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 56—57° (K., Sn.), 57—60° (D.), 66—67° (L., H.).

Saures Phthalat des d-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* s. im folgenden Artikel. — $[\alpha]_{546,1}^{20} = +46,1^\circ$ (Benzol; *c* = 5) (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2064).

Saures Phthalat des l-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von l- α -Phenäthylamin in Aceton; bei weiterer Umsetzung mit Strychnin in Aceton erhält man aus dem zuerst krystallisierenden Salz das Strychninsalz der l-Form, aus den Mutterlaugen das Strychninsalz der d-Form (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2064). — *F.*: 97—98°. $[\alpha]_D^{20} = -38,7^\circ$ (Benzol; *c* = 5).

Saures Phthalat des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Neben dem sauren Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) bei der Hydrierung von o-Kresol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phthalsäureanhydrid; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2061; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] 124, 228). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). *F.*: 102—103° (HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* 64 [1931], 2895), 104—105° (VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] 51 [1932], 648). Schmelzpunkte von Gemischen mit dem sauren Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2): V., P., Ho. — Übergang in das saure Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2): v. AU., D.

Saures Phthalat des d-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Alkohol; das Salz der d-Form krystallisiert aus, das der l-Form bleibt in Lösung; man zerlegt die in den Krystallanteilen und Mutterlaugen enthaltenen Salze durch Säure und krystallisiert aus Eisessig, wobei die inakt. Anteile auskrystallisieren; dies Verfahren wird mehrmals wiederholt (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2064). — *F.*: 122—123°. $[\alpha]_D^{20} = +63,2^\circ$ (Benzol; *c* = 2,8).

Saures Phthalat des l-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — *F.*: 122° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2064). $[\alpha]_D^{20} = -63,5^\circ$ (Benzol; *c* = 2,8).

Saures Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der dl-cis-Form. — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). *F.*: 124° bis 125° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2060; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] 124, 228; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* 64 [1931], 2893), 123,5—125° (SKITA, FAUST, *B.* 64 [1931], 2888), 122° (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] 37, 1462). Schmelzpunkte von Gemischen mit dem sauren Phthalat des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2): VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] 51 [1932], 648.

Saures Phthalat des l-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (vgl. H 799). *B.* Durch Erhitzen von l-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (E II 6, 20) mit Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2069). — *F.*: 70—71°. $[\alpha]_D^{20} = -26,8^\circ$ (Benzol; *c* = 5); $[\alpha]_{546,1}^{20} = -32,7^\circ$ (Benzol; *c* = 5).

Saures Phthalat des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (E II 6, 20) und Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2062). — Krystalle. *F.*: 82—83°.

Saures Phthalat des l-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2065). — *F.*: 94—95°. $[\alpha]_D^{20} = -13,5^\circ$; $[\alpha]_{546,1}^{20} = -17,4^\circ$ (Benzol; *c* = 5).

Saures Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (vgl. E I 357). *B.* Aus dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (E II 6, 21) und Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2062). — Krystallpulver. *F.*: 93—94°.

Saures Phthalat des cis-1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Neben der trans-Form durch Hydrierung von p-Kresol und Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Phthalsäureanhydrid; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2061). — Krystallpulver (aus Petroläther). *F.*: 72—73°.

Saures Phthalat des trans-1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 119–120° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* 1926, 2061).

Saures Phthalat des Methyl-cyclopentyl-carbinols $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_9$. Prismen. F: 128° (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] 37, 1462; G., B., CAUQUIL, *Bl.* [4] 43, 521).

Saures Phthalat des linksdrehenden Butylpropenylcarbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Cinchonidin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 584). — $[\alpha]_D^{25}$: –7,7° (Alkohol; $c = 18$).

Saures Phthalat des inakt. Butylpropenylcarbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Butylpropenylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 584). — F: 104°.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden 2-Methyl-hepten-(2)-ols-(6) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH(CH_3)_2$. *B.* s. im folgenden Artikel. — $[\alpha]_D^{25}$: +60,3° (Äther; $c = 20$) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 180). — Brucinsalz. Krystalle. $[\alpha]_D^{25}$: –4,2° (Alkohol; $c = 7,5$).

Saures Phthalat des dl-2-Methyl-hepten-(2)-ols-(6) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6) mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 180). — Sirup. — Gibt mit Brucin in Aceton das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form (s. o.) als schwer löslichen Anteil; die Mutterlaugen liefern beim Ansäuern und Verseifen linksdrehendes 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6).

Saures Phthalat des cis-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. *B.* Aus cis-1-Äthyl-cyclohexanol-(2) und Phthalsäureanhydrid in siedendem Toluol (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 968). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 102–103°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Alkohol bei 12°: 186, in Äther bei 12°: 114, in Benzol bei 17°: 60. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbr. Natronlauge bei 39° und durch wäbrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., M., *Bl.* [4] 45, 971.

Saures Phthalat des trans-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 969). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol, Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 97°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Alkohol bei 12°: 85, in Äther bei 12°: 42, in Benzol bei 17°: 22. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbr. Natronlauge bei 39° und durch wäbrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., M., *Bl.* [4] 45, 971.

Saures Phthalat des d-Methyl-cyclohexyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin in Aceton (DOMLEO, KENYON, *Soc.* 1926, 1843; LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 601). — Nadeln (aus Petrol-äther). F: 75° (D., K., *Soc.* 1926, 1841). $[\alpha]_D^{25}$: +55,4° (Alkohol; $p = 5$) (D., K., *Soc.* 1926, 1843), +45,3° (Äther; $c = 10$) (L., M.). Rotationsdispersion in Alkohol bei 20°: D., K., *Soc.* 1926, 1843. — Brucinsalz. F: 179° (D., K., *Soc.* 1926, 1841).

Saures Phthalat des l-Methyl-cyclohexyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin und Cinchonin (DOMLEO, KENYON, *Soc.* 1926, 1844). — F: 75°. $[\alpha]_D^{25}$: –55,0° (Alkohol; $p = 5$). — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Chloroform + Aceton). F: 160–165°. $[\alpha]_D^{25}$: +77,3°.

Saures Phthalat des dl-Methyl-cyclohexyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf die Kaliumverbindung des dl-Methyl-cyclohexyl-carbinols in Benzol bei 80° (DOMLEO, KENYON, *Soc.* 1926, 1843) oder auf dl-Methyl-cyclohexyl-carbinol in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 600). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Eisessig). F: 140° (D., K.), 138° (L., M.), 135° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* 186, 377).

Saures Phthalat des 1.3'-Dimethyl-cyclohexanols-(5') $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Neben dem sauren Phthalat des 1.3'-Dimethyl-cyclohexanols-(5') (s. u.) bei der Hydrierung von symm. m-Xylenol, Umsetzung des erhaltenen Gemisches von 1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(5) mit Natrium in Äther und nachfolgenden Einw. von Phthalsäureanhydrid (v. BRAUN, ANTON, *B.* 60, 2445). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105–106°. — Gibt bei der Verseifung mit 10%iger Kalilauge 1.3'-Dimethyl-cyclohexanol-(5') (F: 16–17°) (E II 6, 29).

Saures Phthalat des 1.3'-Dimethyl-cyclohexanols-(5') $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Erstarrt nicht bei 0° (v. BRAUN, ANTON,

B. 60, 2445). — Gibt bei der Verseifung mit 10%iger Kalilauge 1°3'-Dimethyl-cyclohexanol-(5°) (F: 41°) (E II 6, 29).

Saures Phthalat des cis-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{12}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus cis-1-Propyl-cyclopentanol-(2) und Phthalsäureanhydrid (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 757). — Nadeln. F: 95—96°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel bei 15°) in Alkohol: 117, in Äther: 87, in Benzol: 50, in Dibutyläther: 13. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBr. Natronlauge bei 0° und 39° und durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F., *Bl.* [4] 45, 761.

Saures Phthalat des trans-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{12}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Natriumsalz des trans-1-Propyl-cyclopentanols-(2) und Phthalsäureanhydrid (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 756). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel bei 15°) in Alkohol: 435, in Äther: 255, in Benzol: 125, in Dibutyläther: 50. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBr. Natronlauge bei 0° und 39° und durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F., *Bl.* [4] 45, 761.

Saures Phthalat des Äthyl-cyclopentyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_5H_9$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 91—92° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 966).

Saures Phthalat des cis-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) und Phthalsäureanhydrid (VAVON, ARCHÉ, *Bl.* [4] 43, 672). — F: 105°. Bei 13° lösen 100 g Alkohol 166 g, 100 g Äther 96 g, 100 g Benzol 25 g. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBr. Natronlauge bei 0°, 39° und 68° und durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., A., *Bl.* [4] 43, 672.

Saures Phthalat des trans-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus der Natriumverbindung des trans-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) und Phthalsäureanhydrid (VAVON, ARCHÉ, *Bl.* [4] 43, 671). — Krystalle (aus wasserhaltigem Essigsäure). F: 69°. Bei 13° lösen 100 g Alkohol 202 g, 100 g Äther 174 g und 100 g Benzol 25 g. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBr. Natronlauge bei 0°, 39° und 68° und durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., A., *Bl.* [4] 43, 675.

Saures Phthalat des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) in Äther (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] 41, 1641). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBr. Natronlauge bei 17°, 39° und 69° und durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., A., *Bl.* [4] 41, 1646.

Saures Phthalat des trans-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] 41, 1643). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 120—121°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBr. Natronlauge bei 17°, 39° und 69° und durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., A., *Bl.* [4] 41, 1641.

Saures Phthalat des 1-Äthyl-cyclohexyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 603). — $[\alpha]_D^{20} = +10,5^\circ$ (Äther; c = 14).

Saures Phthalat des dl-Äthyl-cyclohexyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$. B. Beim Erhitzen von dl-Äthyl-cyclohexyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 603). — F: 87—89°.

Saures Phthalat des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus der Natriumverbindung des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) und Phthalsäureanhydrid in Äther (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 359). — Krystalle (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 129—130°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBrige und durch wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 69°: V., C., *Bl.* [4] 41, 364.

Saures Phthalat des trans-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 361). — Ist dimorph. Die labile Form bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 99—100° (aus wäBr. Alkohol) und geht beim Aufbewahren in Gegenwart von wäBr. Alkohol oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die stabile Form (F: 114—115°) über. Die stabile Form läßt sich durch Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther unter Impfung wieder in die labile Form überführen. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBrige und wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 69°: V., C., *Bl.* [4] 41, 364.

Saures Phthalat des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(4) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 129—130° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 679). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäBrige und wäBrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., C., *Bl.* [4] 41, 683.

Saures Phthalat des trans-1-Isopropyl-cyclohexanols-(4) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 114—115° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 681). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., C., *Bl.* [4] 41, 683.

Saures Phthalat des „trans“-1.2.4-Trimethyl-cyclohexanols-(5) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3)_3$. B. Beim Erwärmen von „trans“-1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5) (E II 6, 36) mit Phthalsäureanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (SKITA, *B.* 53, 1802). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 81—83,5°.

Saures Phthalat des 1-Citronellols, Phthalsäure-mono-1-citronellylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von 1-Citronellol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol (RENNIE, COOKE, FINLAYSON, *Soc.* 117, 348). — Öl. Löslich in Kalilauge. — $AgC_{18}H_{22}O_4$. Nadeln (aus Methanol). F: 125°.

Saures Phthalat des Bupleurols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Bupleurol (E II 1, 498) beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] 22 I [1913], 37; *G.* 43 I [1913], 154). — $AgC_{18}H_{22}O_4$. Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 135° (Zers.).

Saures Phthalat des 1-Menthols, Phthalsäure-mono-1-menthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 799; E I 358). B. Beim Erhitzen von Phthalsäure-mono-methylester mit 1-Menthol in Gegenwart von Natrium bei 15—30 mm Druck auf etwa 90° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 2057). — Nadeln (aus Äther + Eisessig). F: 110°; $[\alpha]_D^{25}$: —102,3° (Benzol; c = 1) (SH., C.)¹⁾. $[M]_{546,1}^{25}$: —399° (Benzol; c = 5), —346° (Alkohol; c = 5), —260,5° (Natriumsalz in Alkohol; c = 5) (RULE, MAC GILLIVRAY, *Soc.* 1929, 403).

Saures Phthalat des d-Isomenthols, Phthalsäure-mono-d-isomenthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 359). Prismen (aus Methanol). F: 107,5—108,5° (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* 1927, 1280). $[\alpha]_D^{25}$: +27,5° (Chloroform; c = 3,4).

Saures Phthalat des dl-Isomenthols, Phthalsäure-mono-dl-isomenthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Erhitzen von dl-Isomenthol mit Phthalsäureanhydrid (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* 1927, 1279). — Prismen (aus Petroläther + Äther). F: 107—108°.

Neutrales Phthalat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{28}H_{42}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_4]_2$. B. Neben dem nicht näher beschriebenen sauren Phthalat beim Erhitzen von Campholcarbinol (E II 6, 54) mit Phthalsäureanhydrid auf 130—140° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 80). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Saures Phthalat des 1:3'-Dipropyl-cyclopentanols-(2°) $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_7(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 117—119° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F.

Saures Phthalat des 1:3'-Dipropyl-cyclopentanols-(2') $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_7(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59,5° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Vinyl-allyl-carbinols $C_{14}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 187). — Sirup. $[\alpha]_D^{25}$: +18,0° (Äther; c = 24).

Saures Phthalat des dl-Vinyl-allyl-carbinols $C_{14}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Beim Erhitzen von dl-Vinyl-allyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 187). — Sirup.

Saures Phthalat des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt + 5° $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. Blättchen (aus Petroläther). F: 109—110° (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* 451, 155, 158; H., Mitarb., *A.* 518 [1935], 176).

Saures Phthalat des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt + 10° $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 103,5—105° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* 518 [1935], 177).

Saures Phthalat des trans-β-Hydrindanols $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. F: 87° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* 518 [1935], 179).

¹⁾ Für das saure Phthalat eines durch Hydrierung von 1-Isopulegol erhaltenen 1-Menthols gibt HORIUCHI (*Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 11, 196; *C.* 1928 II, 1326) F: 128—131°; $[\alpha]_D^{25}$: —32,4° (in Eisessig) an.

Saures Phthalat des d- α -Terpineols, Phthalsäure-mono-d- α -terpinylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Bei der Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin (FULLER, KENYON, *Soc.* 125, 2305, 2306, 2310) oder Strychnin (F., K.; PAOLINI, *G.* 55, 810) erhält man die Alkaloidsalze der rechtsdrehenden Form als schwerer lösliche, die der linksdrehenden Form als leichter lösliche Anteile. Reinigung der linksdrehenden Form erfolgt durch fraktionierte Krystallisation des Morphinsalzes aus Methanol (F., K., *Soc.* 125, 2310). — Krystalle (aus Eisessig). F: 116° (P.). $[\alpha]_D^{20}$: +36,7° (Alkohol; c = 5,2), +41,2° (Chloroform; c = 5,4), +46,4° und +34,4° (Schwefelkohlenstoff; c = 2,6 und 4,7); Rotationsdispersion in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff: F., K., *Soc.* 125, 2311. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad d- α -Terpineol; bei der Wasserdampfdestillation einer Lösung in wäbr. Natronlauge entstehen außerdem erhebliche Mengen d-Limonen (F., K., *Soc.* 125, 2308, 2311). — Silbersalz. Voluminöser Niederschlag (P.). — Cinechonidsalz. Nadeln (aus Aceton). Sehr leicht löslich (F., K., *Soc.* 125, 2306). — Morphinsalz. Krystalle (aus Methanol). F: 142° (F., K., *Soc.* 125, 2310). — Brucinsalz. $[\alpha]_D^{17}$: +7,8° (Alkohol; c = 2,4); Rotationsdispersion in Alkohol: F., K., *Soc.* 125, 2313.

Saures Phthalat des l- α -Terpineols, Phthalsäure-mono-l- α -terpinylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: -36,7° (Alkohol; c = 5) (FULLER, KENYON, *Soc.* 125, 2305, 2310); $[\alpha]_D^{20}$: -40,5° (Lösungsmittel nicht angegeben) (PAOLINI, *Ann. Chim. applic.* 15, 411; *C.* 1926 I, 3600). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,42 \times 10^{-5}$ (aus dem Hydrolysegrad von Salzlösungen bestimmt) (P., *Ann. Chim. applic.* 15, 413; *C.* 1926 I, 3600). — Strychninsalz. Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Isobutylalkohol). F: 207° (F., K., *Soc.* 125, 2310; P., *G.* 55, 809, 816). $[\alpha]_D^{20}$: -41,8° (Chloroform; c = 1,7) (F., K., *Soc.* 125, 2313); $[\alpha]_D^{20}$: -41,3° (Chloroform; c = 11) (P., *G.* 55, 816). — Brucinsalz. Krystalle (aus Methanol). F: 150°; $[\alpha]_D^{20}$: -16,2° (Alkohol; c = 2,3) (F., K., *Soc.* 125, 2310, 2313).

Saures Phthalat des dl- α -Terpineols, Phthalsäure-mono-dl- α -terpinylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus der Kaliumverbindung des dl- α -Terpineols und Phthalsäureanhydrid in Benzol oder Toluol (FULLER, KENYON, *Soc.* 125, 2309; PAOLINI, *G.* 55, 809). — Prismen (aus Eisessig). F: 117—118° (F., K.). — Entfärbt in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 1 Mol Brom (F., K.).

Saures Phthalat des l-Isopulegols (vgl. E II 6, 70) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$. Prismen (aus Eisessig). F: 106° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* 117, 1253). $[\alpha]_D^{20}$: -23,6° (Alkohol; c = 5), -31,9° (Benzol; c = 5). Rotationsdispersion in Alkohol und in Benzol bei Zimmertemperatur: P., Mitarb. — $Mg(C_{18}H_{21}O_4)_2 + 6H_2O$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 111°. Löslich in Chloroform und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +18,2° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion in Alkohol bei 20°: P., Mitarb.

Saures Phthalat des d- α -Isopulegols (Neoisopulegols) (vgl. E II 6, 71) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$. Prismen. F: 117°; $[\alpha]_D^{20}$: +30,1° (Alkohol; c = 5) (PICKARD, Mitarb., *Soc.* 117, 1253). — Magnesiumsalz. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Saures Phthalat des cis- β -Dekalols II (vgl. E II 6, 74) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 153° (HÜCKEL, A. 451, 120; H., KÜHN, *B.* 70 [1937], 2481). Unlöslich in siedendem Petroläther, löslich in siedendem Benzol.

Saures Phthalat des trans- β -Dekalols II (vgl. E II 6, 74) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 180° (HÜCKEL, A. 451, 120). Unlöslich in siedendem Petroläther, löslich in siedendem Benzol. In wäbr. Aceton schwerer löslich als die cis-Form.

Saures Phthalat des β -Thujylalkohols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 359). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $7,5 \times 10^{-5}$ (aus dem Hydrolysegrad von Salzlösungen bestimmt) (PAOLINI, *Ann. Chim. applic.* 15, 413; *C.* 1926 I, 3600).

Saures Phthalat des β -Methyl-camphenilols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_5(CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRJUSSOWA, A. 459, 153; *Ж.* 60, 276. — B. Aus β -Methylcamphenilol (E II 6, 77) und Phthalsäureanhydrid bei 150—160° (N., A. 432, 231; N., Br., *Ж.* 55, 531). — Krystalle (aus Chloroform + Benzin). F: 174—175°.

Saures Phthalat des d- α -Fenchols (vgl. E II 6, 77) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_5(CH_3)_3$. F: 145,5° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* 1935, 98; *C.* 1936 I, 350). $[\alpha]_D^{20}$: -20,8° (Alkohol; p = 5).

Saures Phthalat des l- α -Fenchols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_5(CH_3)_3$ (H 800; E I 360). Nadeln. F: 146° (KENYON, PRISTON, *Soc.* 127, 1477; KONDAKOW, *Chem. Listy* 23 [1929], 52; *Chem. Abstr.* 23, 2708; *C.* 1929 II, 877; SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* 1935, 98; *C.* 1936 I, 350). $[\alpha]_D^{20}$: +21,6° (Alkohol; p = 5) (KE., PR.; SCHM., SCHULZ); $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +27,0°; $[\alpha]_{435,9}^{20}$: +65,2° (Alkohol; p = 5) (KE., PR.). — Magnesiumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 290—295° (KE., PR.).

Saures Phthalat des di- α -Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. F: 169° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* 1935, 68; *C. 1936 I*, 350).

Saures Phthalat des d- β -Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. F: 151° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* 1935, 98; *C. 1936 I*, 350). $[\alpha]_D^{20}$: -10,6° (Alkohol; p = 5).

Saures Phthalat des l- β -Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 153° (KENYON, PRISTON, *Soc. 127*, 1478), 152° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* 1935, 98; *C. 1936 I*, 350). $[\alpha]_D^{20}$: +10,3° (Alkohol; p = 5) (K., P.; SCHM., SCHULZ). Rotationsdispersion in Alkohol: K., P.

Saures Phthalat des dl- β -Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Prismen. F: 153—153,5° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* 1935, 98; *C. 1936 I*, 350).

Saures Phthalat des d-Borneols, Phthalsäure-mono-d-bornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (H 800; E I 360). F: 164,5—165,5° (korr.) (VAVON, PEIGNIER, *Bl. [4]* 39, 937). $[\alpha]_{578}^{20}$: +56,7° (Alkohol; c = 5) (V., P.). Thermische Analyse des binären Systems mit Phthalsäure-mono-l-bornylester: ROSS, SOMERVILLE, *Soc. 1926*, 2777. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und alkoholische Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl. [4]* 39, 939.

Saures Phthalat des l-Borneols, Phthalsäure-mono-l-bornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (H 801). Thermische Analyse des binären Systems mit Phthalsäure-mono-d-bornylester: ROSS, SOMERVILLE, *Soc. 1926*, 2777. Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 22° und 28°: PEIGNIER, *Bl. [4]* 39, 1239. — Strychninsalz. Nadeln. F: 202° (KENYON, PRISTON, *Soc. 127*, 1479).

Saures Phthalat des linksdrehenden (d)-Isoborneols, Phthalsäure-mono-d-isobornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (H 801; E I 360). $[\alpha]_{578}^{20}$: -82° (Alkohol; c = 5) (VAVON, PEIGNIER, *C. r.* 181, 184; *Bl. [4]* 39, 937). Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 19° und 28°: P., *Bl. [4]* 39, 1241. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und alkoholische Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl. [4]* 39, 939. — Strychninsalz. Nadeln. F: 231—232° (KENYON, PRISTON, *Soc. 127*, 1479).

Saures Phthalat des cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{20}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10}$. B. Aus cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) oder dessen Natriumverbindung und Phthalsäureanhydrid in siedendem Toluol (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl. [4]* 39, 1141). — Ist dimorph; man erhält aus verd. Alkohol Kristalle vom Schmelzpunkt 126—127°, aus Benzol + Petroläther Kristalle vom Schmelzpunkt 112—113°; die niedrigersmelzende Form geht im Schmelzfluß in die höherschmelzende über; beide Formen lassen sich durch Lösen in verd. Alkohol und Animpfen ineinander überführen (V., A., H.). Löst sich bei 15° in 1,4 Tln. Äther, 2,2 Tln. Alkohol und 4 Tln. Benzol (V., A., H.). — Wird 13—14mal langsamer verseift als die trans-Form; Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 100°: V., A., H., *Bl. [4]* 39, 1146; durch alkoh. Natronlauge bei 69°: V., MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704.

Saures Phthalat des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{20}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10}$. B. Aus der Natriumverbindung des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) und Phthalsäureanhydrid in Äther (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl. [4]* 39, 1143). — Kristalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 123—124° (V., A., HE.), 126° (HÜCKEL, *Mitarb., A. 477* [1930], 122). Löst sich bei 15° in 1,2 Tln. Äther, 3,3 Tln. Alkohol, 10 Tln. Benzol (V., A., HE.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 100°: V., A., HE.; durch alkoh. Natronlauge bei 69°: V., MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704.

Saures Phthalat des Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinols $C_{20}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_5H_9) \cdot C_6H_{11}$. F: 92—93° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704). — Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Natronlauge bei 69°: V., M.

Saures Phthalat des Myrtenols, Phthalsäure-mono-myrttenylester $C_{18}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_2$ (H 801). Zur Bildung aus dem rohen Myrtenol des Myrtenöls nach SEMMLER, BARTELT (*B. 40*, 1365) vgl. noch RUPE, *A. 459*, 177. — Prismen (aus Ligroin). F: 111° bis 113° (PENFOLD, RAMAGE, SIMONSEN, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* 68, 36; *C. 1935 I*, 1065), 114—115° (SCHMIDT, *Ber. Schimmel* 1941, 64; *C. 1942 I*, 2531), 115—116° (PAOLINI, *G. 63* [1933], 668).

Phthalsäurediphenylester, Diphenylphthalat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$ (H 801; E I 360). F: 72,5° (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 460; *C. 1928 II*, 760). — Findet unter dem Namen Palatinol B als Weichmachungsmittel Verwendung (O. MERZ, *Neuere Lösungsmittel und Weichmachungsmittel* [Berlin 1939], S. 36).

Phthalsäure-butylester-benzylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von Phthalsäure-monobutylester mit Benzylchlorid in neutraler, wäßriger oder

alkoholischer Lösung (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; C. 1926 I, 495). — Schweres, sehr wenig flüchtiges Öl. — Findet unter dem Namen Palatinol BB Verwendung als Weichmachungsmittel (O. MERZ, Neuere Lösungsmittel und Weichmachungsmittel [Berlin 1939], S. 34; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 386).

Phthalsäure-dibenzylester, Dibenzylphthalat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (H 802; E I 361). B. Man kocht Phthalsäure mit 2 Mol reinem Benzylalkohol bei ca. 560 mm Druck unter Abdestillieren des gebildeten Wassers (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* 44, 2895, 2896).

Saures Phthalat des linksdrehenden Methyl-phenyl-carbinols, Phthalsäure-mono-1- α -phen-äthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. B. Durch Spaltung der inakt. Form (E I 361) mit Hilfe von Brucin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 70, 357; OTT, *B.* 61, 2140). — $[\alpha]_D^{20}$: +25,0° (c = 10) (L., M.). — Brucinsalz. Krystalle. Zersetzt sich bei 146—148° (OTT).

Saures Phthalat des linksdrehenden Äthyl-phenyl-carbinols $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von inakt. Äthyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 110—115°, Spaltung der so erhaltenen inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Aceton und Krystallisation des Strychninsalzes aus Essigester (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 70, 358). — Schwach linksdrehend. — Strychninsalz. Krystalle. Racemisiert sich beim Aufbewahren.

Saures Phthalat des linksdrehenden Propyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 70, 359). — $[\alpha]_D^{20}$: —18,4° (c = 7). — Strychninsalz. Krystalle (aus Methanol). Racemisiert sich beim Aufbewahren.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Isopropyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. B. s. im folgenden Artikel. — $[\alpha]_D^{20}$: +21,1° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 70, 360).

Saures Phthalat des linksdrehenden Isopropyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Aceton; das zuerst ausfallende Strychninsalz der linksdrehenden Form wird wiederholt aus Methanol umkrystallisiert; die leichter löslichen Anteile geben beim Behandeln mit Salzsäure und Umsetzen mit Brucin in Methyläthylketon das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 70, 359). — $[\alpha]_D^{20}$: —21,0° (c = 24,5).

Saures Phthalat des inakt. Isopropyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von inakt. Isopropyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115—118° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 70, 359). — Krystalle.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Butyl-phenyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von inakt. Butyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 100—105° und Spaltung der erhaltenen inakt. Form mit Hilfe von Cinchonidin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 70, 360). — $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (c = 22).

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Äthyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin und fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol + Aceton; das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form krystallisiert zuerst, die leichter löslichen Anteile geben beim Ansäuern und Umsetzen mit Cinchonidin in Aceton das Cinchonidinsalz der linksdrehenden Form (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1096). — Viscose Masse. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +42,9° (Alkohol; c = 5). — Strychninsalz. F: 158°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —38,7° (Chloroform; c = 5).

Saures Phthalat des linksdrehenden Äthyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Viscose Masse. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —42,9° (Alkohol; c = 5) (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1096). — Cinchonidinsalz. F: 154°. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —54,2° (Alkohol; c = 5).

Saures Phthalat des inakt. Äthyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von inakt. Äthyl- β -phenäthyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 110° (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1096). — Prismen (aus Eisessig). F: 74°.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Propyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin; das Salz der linksdrehenden Form ist schwerer, das der rechtsdrehenden Form leichter löslich (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1097). — F: 75°. $[\alpha]_D^{20}$: +25,5° (Alkohol; c = 5). — Brucinsalz. F: 75°. $[\alpha]_D^{20}$: —12,5° (Alkohol; c = 5).

Saures Phthalat des linksdrehenden Propyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — F: 75° (HEWITT,

KENYON, *Soc.* 127, 1097). $[\alpha]_D$: $-25,5^\circ$ (Alkohol; $c = 5$), $-18,2^\circ$ (Chloroform; $c = 5$), $-39,8^\circ$ (Schwefelkohlenstoff; $c = 5$) (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1099). — Brucinsalz. F: 95° . $[\alpha]_D$: $-2,1^\circ$ (Alkohol; $c = 5$).

Saures Phthalat des inakt. Propyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von inakt. Propyl- β -phenäthyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 110° (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1097). — Prismen. F: 108° .

Saures Phthalat des γ -Butenyl-phenyl-carbinols $C_{19}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. B. Beim Erhitzen der Natriumverbindung des γ -Butenyl-phenyl-carbinols mit Phthalsäureanhydrid (HELPERICH, LECHER, *B.* 54, 932). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: $89-90^\circ$. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Saures Phthalat des 1-Phenyl-cyclohexanols-(2) $C_{20}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-cyclohexanol-(2) mit Phthalsäureanhydrid im Rohr auf 140° (BEDOS, *C. r.* 177, 112; *Bl.* [4] 89, 297). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. $185-186^\circ$.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Cyclohexyl-phenyl-carbinols $C_{21}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_{11}$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Cinchonidin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 594). — Krystalle (aus Äther). $[\alpha]_D^{25}$: $+52,5^\circ$ (Chloroform; $c = 4$).

Saures Phthalat des inakt. Cyclohexyl-phenyl-carbinols $C_{21}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_{11}$. B. Beim Erhitzen von inakt. Cyclohexyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 594). — Krystalle (aus Äther). F: 163° (L., M.; GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* 186, 956).

Saures Phthalat des linksdrehenden Methyl- α -naphthyl-carbinols $C_{20}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ (E I 362). Zur Bildung durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 597. — $[\alpha]_D^{25}$: $+37,7^\circ$ (Chloroform; $c = 8$).

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Phenyl-benzyl-carbinols $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Chinin in Aceton und Krystallisation aus Alkohol; das Chininsalz der rechtsdrehenden Form krystallisiert zuerst, die leichter löslichen Anteile geben bei der Zersetzung mit Säure und Umsetzung mit Cinchonin in Methanol das Cinchoninsalz der linksdrehenden Form (GERRARD, KENYON, *Soc.* 1928, 2565; vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 65, 511). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 131° (G., K.). $[\alpha]_D^{25}$: $+32,8^\circ$ (Alkohol), $+12,0^\circ$ (Aceton), $-8,9^\circ$ (Benzol), $-4,6^\circ$ (Chloroform); $[\alpha]_{589}^{25}$: $+38,8^\circ$ (Alkohol) ($c = 5$) (G., K., *Soc.* 1928, 2565, 2566). Rotationsdispersion in Lösung: G., K. — Chininsalz. F: 205° (Zers.) (G., K.).

Saures Phthalat des linksdrehenden Phenyl-benzyl-carbinols $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — F: 131° ; $[\alpha]_{589}^{25}$: $-38,8^\circ$ (Alkohol; $c = 5$) (GERRARD, KENYON, *Soc.* 1928, 2565). — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Methanol + Aceton). F: 110° . $[\alpha]_{589}^{25}$: $+82,3^\circ$ (Alkohol; $c = 5$).

Saures Phthalat des inakt. Phenyl-benzyl-carbinols $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von inakt. Phenyl-benzyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 120° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 65, 510; GERRARD, KENYON, *Soc.* 1928, 2565). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 131° (G., K.).

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Phenyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{23}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin in Aceton; das Brucinsalz der linksdrehenden Form krystallisiert zuerst, die leichter löslichen Anteile geben beim Behandeln mit Säure und Umsetzen mit Strychnin das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1098). — Viscose Masse. $[\alpha]_D$: $+8,9^\circ$ (Alkohol; $c = 5$). — Strychninsalz. F: 189° .

Saures Phthalat des linksdrehenden Phenyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{23}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Viscose Masse. $[\alpha]_D$: $-8,9^\circ$ (Alkohol; $c = 5$), $-12,1^\circ$ (Methanol; $c = 5$), $-25,7^\circ$ (Chloroform; $c = 4$), $-92,5^\circ$ (Schwefelkohlenstoff; $c = 4$) (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1098—1099). Rotationsdispersion von Lösungen in Methanol, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff: H., K. — Brucinsalz. F: 121° . $[\alpha]_D$: $-8,8^\circ$ (Alkohol; $c = 5$).

Saures Phthalat des inakt. Phenyl- β -phenäthyl-carbinols $C_{23}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von inakt. Phenyl- β -phenäthyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1098). — Prismen (aus Eisessig). F: 110° .

Polymere Äthylenglykolphthalate (Glykolphthalate, Äthylenphthalate). Die Produkte der Veresterung von Phthalsäure mit Äthylenglykol sind harzartige lineare Polyester $\text{HO} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2]_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ oder ähnlicher Formel. Zur Konstitution dieser Verbindungen vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2560; vgl. a. KIENLE, HOVEY, *Am. Soc.* 52 [1930], 3636; HÖNEL, *Kunstst.* 21 [1931], 77; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, Bd. I [New York 1947], S. 518. Die ebullioskopisch oder durch Dampfdruckerniedrigung in Äthylenchlorid oder kryoskopisch in Diphenyläther bestimmten Molekulargewichte liegen je nach den Darstellungs-Bedingungen zwischen 1550 und 5070 (C., A., *Am. Soc.* 51, 2568). HÖNEL (*Kunstst.* 21 [1931], 77, 106) fand in Campher 2650, in o-Nitro-phenol 1735 als höchste Werte. — B. Man erhitzt Äthylenglykol mit Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäurediäthylester anfangs unter gewöhnlichem Druck auf 190°, dann unter 3 mm Druck auf 300° (CAROTHERS, ARVIN). Produkte von verhältnismäßig niedrigen Molekulargewichten (1550—1600) erhält man bei langsamem Zusatz von Äthylenglykol zu einer Mischung von Phthalylchlorid und Pyridin in Chloroform bei 0—5° unter Rühren (C., A.). Weitere Beispiele für die Darstellung von Phthalsäureglykolester-Harzen: J. SCHEIBER, *Chemie und Technologie der künstlichen Harze* [Stuttgart 1943], S. 635, 636. — Glasige Harze, die in der Kälte zäh und hart sind und beim Erhitzen erweichen (C., A.). Löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Wasser (C., A.). — Die polymeren Äthylenglykolphthalate liefern bei längerem Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure Phthalsäure und Äthylenbromid (C., A.). — Verwendung der Glykolphthalate als hitzebeständige Lackharze: KIENLE, FERGUSON, *Ind. eng. Chem.* 21, 350; J. SCHEIBER, *Chemie und Technologie der künstlichen Harze* [Stuttgart 1943], S. 635; als Zusatz zu Celluloseacetaten: HOFMANN, REID, *Ind. eng. Chem.* 21, 964; zur Herstellung splitterfreien Glases: C. ELLIS, *The chemistry of synthetic resins* [New York 1935], S. 963.

Bei kurzem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Glykol auf 140—160° erhielt HÖNEL (*Kunstst.* 21 [1931], 76) ein aus Essigester kristallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 115,5° bis 116°, dem nach Analyse und Säurezahl die Zusammensetzung eines Phthalsäure-mono- $[\beta\text{-oxy-äthylesters}]$ $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zukommt; die kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher ergab annähernd den berechneten Wert.

Phthalsäure-bis- $[\beta\text{-methoxy-äthylester}]$ $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. Kp_{10} : 230°; D^{15} : 1,1708 (NOLL, *Ch. Z.* 51 [1927], 567). — Findet unter dem Namen Palatinol O als Weichmachungsmittel, besonders für Acetylcellulose, Verwendung (Th. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 212, 223, 232; I. MELLAN, *Industrial solvents* [New York 1939], S. 426; H. GNAMM, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 389).

Phthalsäure-bis- $[\beta\text{-äthoxy-äthylester}]$ $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Kristalle. F: 33°; Kp_{25} : 233—235°; D^{21} : 1,1229 (unterkühlt) (NOLL, *Ch. Z.* 51 [1927], 567). F: 34°; Kp : 345°; D : 1,123 (Th. H. DURRANS, *Solvents*, 4. Aufl. [London 1938], S. 213). — Verwendung als Weichmacher (Palatinol E): DURRANS, S. 213, 223, 232; I. MELLAN, *Industrial solvents* [New York 1939], S. 426.

Hochmolekularer Phthalsäureester des Trimethylenglykols $\text{HO} \cdot [(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2]_x \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OH}$. Zur Konstitution vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2560; C., DOROUGH, *Am. Soc.* 52, 711. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Äthylenchlorid ergaben Werte um 3100 (entsprechend $x = 15$). — B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Trimethylenglykol auf 250°, zuletzt im Vakuum (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2569). — Glasige Masse (aus Benzol + Äther). Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Hochmolekularer Phthalsäureester des Hexamethylenglykols $\text{HO} \cdot [(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2]_x \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{OH}$. Zur Konstitution vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2560; C., DOROUGH, *Am. Soc.* 52, 711. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol ergaben die Werte 1700 und 1830. — B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Hexamethylenglykol anfangs auf 180—190°, zuletzt unter 5 mm Druck auf 250° (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2569). — Hellbraune, zähe, gummiartige Masse (aus Benzol + Äther). Ist leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

Hochmolekularer Phthalsäureester des Dekamethylenglykols $\text{HO} \cdot [(\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2]_x \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{OH}$. Zur Konstitution vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2560; C., DOROUGH, *Am. Soc.* 52, 711. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol ergaben die Werte 2060 und 2250. — B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Dekamethylenglykol auf 190—200°, zuletzt unter 5 mm Druck auf 210—220° (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2569). — Hellbrauner, zäher Sirup (aus Benzol + Petroläther). Ist leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

Saures Monophthalat des d-Caren- β -glykols $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit d-Caren- β -glykol (E II 6, 759) auf 110° oder

mit linksdrehendem Carenoxid (Syst. Nr. 2364) auf 160° (PILLAY, SIMONSEN, *Soc.* 1928, 362). — Prismen (aus verd. Methanol). F: $191-192^\circ$.

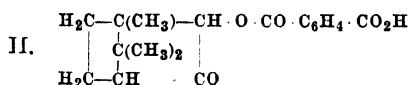
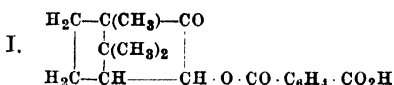
Saures Diphthalat des Betulins $C_{46}H_{58}O_8 = C_{30}H_{48}(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Betulin (E II 6, 937) zitierte Literatur. — B. Beim Lösen von Betulin in geschmolzenem Phthalsäureanhydrid (SCHULZE, PIEROH, *B.* 55, 2338). — Wasser oder Alkohol enthaltende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. $180-182^\circ$ (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = +24,5^\circ$ (Chloroform; $c = 4$). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther. — $Ag_2C_{46}H_{58}O_8$. Voluminöser Niederschlag.

Polymere Glycerinphthalate. Die bei der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Glycerin entstehenden polymeren Glycerinphthalate, zu denen auch das H 803 aufgeführte Glycerinphthalat von SMITH (*J. Soc. chem. Ind.* 20, 1075; *C.* 1902 I, 136) zu zählen ist, sind je nach den angewandten Reaktionsbedingungen mehr oder weniger zähe Flüssigkeiten, spröde Harze oder plastische Massen. Sie bilden die Grundlage der Kunstharze, die in der Technik z. B. unter den Bezeichnungen Glyptale und Alkydharze (vgl. dazu HÖNEL, zit. bei C. ELLIS, *The chemistry of synthetic resins* [New York 1935], S. 863 Anm. 3; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, Bd. I [New York 1947], S. 517) umfangreiche Verwendung finden. Ihre technisch wertvollen Eigenschaften erhalten sie meist durch gleichzeitigen Einbau von anderen Carbonsäuren oder Polyalkoholen sowie von Bestandteilen fester Öle und natürlicher oder künstlicher Harze. Die ersten Angaben über technisch anwendbare harzartige Kondensationsprodukte aus Phthalsäureanhydrid und Glycerin stammen von ARSEM (*A. P.* 1098776—777; *Chem. Abstr.* 8 [1914], 2816) und CALLAHAN (*A. P.* 1108329—332; *Chem. Abstr.* 8, 3506). — Über den Mechanismus der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Glycerin und über die Beziehungen zwischen den Reaktionsbedingungen und den Eigenschaften der Produkte vgl. z. B. KIENLE, HOVEY, *Am. Soc.* 51, 509; HÖNEL, *Kunstst.* 21 [1931], 76, 105, 132, 208; vgl. a. KIENLE, *Ind. eng. Chem.* 22 [1930], 590; C. ELLIS, *The chemistry of synthetic resins*, S. 862. Über die technische Herstellung der Glyptale und Alkydharze und ihre Anwendungen vgl. z. B. KIENLE, FERGUSON, *Chem. met. Eng.* 39 [1932], 599; E. SCHLENKER, *Das Glycerin* [Stuttgart 1935], S. 218; C. ELLIS, *The chemistry of synthetic resins*, S. 876—889; R. S. MORRELL, *Synthetic resins and allied plastics* [London 1937], S. 205; J. SCHEIBER, *Chemie und Technologie der künstlichen Harze* [Stuttgart 1943], S. 615; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, Bd. I [New York 1947], S. 517—531; EINHART, *Ind. eng. Chem.* 41 [1949], 716; KIENLE, *Ind. eng. Chem.* 41, 726; HOVEY, *Ind. eng. Chem.* 41, 730.

Saures Diphthalat des Batylalkohols $C_{37}H_{52}O_9 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot O \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH_3$. B. Beim Aufbewahren einer Mischung aus 1 Tl. Batylalkohol (E II 1, 590) und 2 Tln. Phthalsäureanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur (WEIDEMANN, *Biochem. J.* 20, 689). — F: 97° (aus Äther durch Petroläther gefällt).

Saures Diphthalat des Selachylalkohols $C_{37}H_{50}O_9 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{35}$. B. Neben einem (nicht rein erhaltenen) sauren Monophthalat beim Behandeln von Selachylalkohol (E II 1, 591) mit Phthalsäureanhydrid, am besten in Pyridin bei Zimmertemperatur (WEIDEMANN, *Biochem. J.* 20, 687, 690). — Viscoses, gelbliches Öl. — Kupfersalz $CuC_{37}H_{48}O_9$. Krystalle (aus Alkohol). — Bleisalz $PbC_{37}H_{48}O_9$. Sehr leicht löslich in Äther, durch Alkohol fällbar.

Saures Phthalat des 3-Oxy-d-camphers vom Schmelzpunkt 198° (vgl. E II 8, 22) $C_{18}H_{20}O_5$, Formel I. Nadeln. F: 147° (FORSTER, SHUKLA, *Soc.* 127, 1859). $[\alpha]_D = +42,2^\circ$ (verd. Alkohol).



Saures Phthalat des 2-Oxy-l-epicamphers (vgl. E II 8, 24) $C_{18}H_{20}O_5$, Formel II. Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: $164-165^\circ$ (FORSTER, SHUKLA, *Soc.* 127, 1859). $[\alpha]_D = +53,7^\circ$ (verd. Alkohol).

Phthalsäureanhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ s. Syst. Nr. 2479 (vgl. H 17, 469; E I 17, 251).

Phthalsäure - methylester - [β - dimethylamino - äthylester] $C_{13}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Dimethyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin in kaltem Benzol (Höchstes Farbw., D.R.P. 371046; *C.* 1923 IV, 538; *Frdl.* 14, 1245). — Gelbes Öl. — Hydrochlorid. F: 103° .

Phthalsäure-methylester- $[\beta$ -diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phthalsäure-methylester-chlorid auf β -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol in der Kälte (Höchstler Farb., D.R.P. 371 046; *C.* 1923 IV, 538; *Frdl.* 14, 1244). Aus Phthalsäure-monomethylester und Diäthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin in siedender Natriummethylat-Lösung (Höchstler Farb.). — Gelbes Öl. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 114°.

Phthalsäure-benzylester- $[\beta$ -diäthylamino-äthylester] $C_{21}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-monobenzylester und Diäthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin in siedender Natriummethylat-Lösung (Höchstler Farb., D.R.P. 371 046; *C.* 1923 IV, 538; *Frdl.* 14, 1245). — Hellgelbes Öl. — Hydrochlorid. Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Wasser.

Phthalsäure-bis- $[\beta$ -dimethylamino-äthylester]-bis-hydroxymethylat, Phthalylcholin $C_{18}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH]_2$. Pharmakologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1139.

Saures Phthalat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) $C_{16}H_{21}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Sirup (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 193; *C.* 1921 III, 796). — Pharmakologische Wirkung: C., R. — Chloraurat $C_{15}H_{21}O_4N + HAuCl_4$. F: 154° bis 155°.

Mono-[2-carboxy-benzoyl]-hydroperoxyd, Phthalmonopersäure $C_8H_6O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ (H 804). *Darst.* Man behandelt Phthalsäureanhydrid mit einer überschüssigen alkalischen Lösung von Wasserstoffperoxyd bei —10°; Ausbeute 65—70% der Theorie (BÖHME, *Org. Synth.* 20 [1940], 70). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 414.

Phthalsäure-methylester-chlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 805). Zur Bildung aus Phthalsäure-monomethylester und Thionylchlorid vgl. NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5 [1926], 203.

Phthalsäure-dichlorid, *symm.* Phthalylchlorid, Phthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ (H 805; E I 363). Zur Konstitution vgl. a. v. BRAUN, KAISER, *B.* 55, 1305. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2¹.2¹.2¹-Trichlor-o-toluylsäure-äthylester (S. 321) unter gewöhnlichem Druck (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2213). — Zur Darstellung durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid (H 805; E I 363) vgl. noch KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 861. — F: 13° (korr.) (GARNER, SUGDEN, *Soc.* 1927, 2881). Kp_{23} : 150° (G., S.); Kp_{13} : 147°; Kp_{21} : 153—154°; Kp_{26} : 156—157° (KAU.). D; zwischen 17,5° (1,403) und 90° (1,327); G., S. Oberflächenspannung bei 15°: 44,23, bei 40°: 41,12, bei 61°: 39,31, bei 90°: 36,20 dyn/cm (G., S.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform: OTT, *B.* 55, 2115.

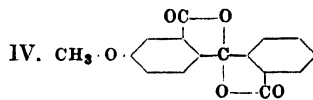
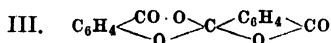
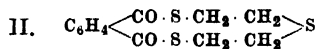
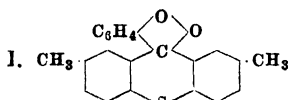
Phthalylchlorid liefert bei der Hydrierung in Tetralin bei Gegenwart eines Palladium-Kieselgur-Katalysators unter Zusatz von geschwefeltem Chinolin bei 150° neben öligen Produkten geringe Mengen Phthalaldehyd, Phthalid und Diphthalyl (Syst. Nr. 2769) (ZETSCHE, Mitarb., *Helv.* 9, 182). Bei der Einw. von Kupferpulver in Pyridin erhält man wenig Diphthalyl und harzige Produkte (KARRER, Mitarb., *Helv.* 11, 238). Fügt man eine wäßr. Lösung von Natriumazid zu einer Lösung von Phthalylchlorid in Aceton in der Kälte, so entsteht *symm.* Phthalsäure-diazid (S. 603); zuweilen bildet sich jedoch bei dieser Reaktion *asymm.* Phthalsäure-diazid (Syst. Nr. 2463) (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 464, 243, 249). Reaktion mit flüssigem Schwefelwasserstoff: BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* 51, 1455. Beim Behandeln mit Kaliumhydro-sulfid in alkoh. Lösung unter Kühlung erhält man Dibenzoyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 607), Monothiophthalsäure (S. 607), Diphthalylidisulfid (Syst. Nr. 2797) und Monothiophthalsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2479) (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 5, 408; *C.* 1928 II, 2239).

Beim Erhitzen mit 2 Mol p-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man 3.3-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-phthalid und wenig 1.4-Dimethyl-anthrachinon (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 309). Bei der analogen Reaktion mit m-Xylol wird 3.3-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-phthalid in mäßiger Ausbeute erhalten (W., Sr., M.). Phthalylchlorid liefert mit Nitrobenzol in Gegenwart von Zinkstaub bei 40—50° 3-[4-Nitro-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2467) (KONDO, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 161; *C.* 1929 I, 748).

Gibt beim Erhitzen mit Äther in Gegenwart von Zink eine Verbindung $C_7H_6O_2$ oder $C_7H_8O_2$ (blaßgelbe Krystalle aus Alkohol; F: 182° [oder 82°?]), Phthalsäurediäthylester, Phthalsäure(?), Äthylchlorid und in geringer Menge ein gelbes amorphes Produkt, das bis 300° nicht schmilzt (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 124). Gibt beim Kochen mit 2 Mol Thiophenol in Benzol Dithiophthalsäure-S.S-diphenylester (F: 84—85° und F: 101°) (S. 608) (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 143; *C.* 1927 II, 1689). Phthalylchlorid kondensiert sich mit m-Kresol-methyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 40—50° zu 3.3-Bis-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-phthalid (WEISS, KNAPP, *M.* 50, 13) und reagiert analog

mit p-Kresol-methyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (W., K., M. 50, 394) und mit Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther (LUND, Soc. 1928, 1573). Bei der Umsetzung mit Thio-p-kresol-methyläther und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 40—50° entsteht 2,7-Dimethyl-10-thio-fluoran (Formel I; Syst. Nr. 2751) (W., K., M. 50, 396). Phthalylchlorid gibt mit α -Naphthol-methyläther in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Einw. 2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure, bei mehrtägiger Einw. 3,3-Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-phthalid (SCHULENBURG, B. 58, 1454, 1456). Beim Behandeln mit Äthylenglykol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform bei 0—5° erhält man polymere Äthylenglykolphthalate von verhältnismäßig niedrigem Mol.-Gew. (vgl. S. 597) (CAROTHERS, ARVIN, Am. Soc. 51, 2568). Beim Erhitzen mit Dithioäthylenglykol entsteht das cyclische Phthalat der Formel II (Syst. Nr. 2960) (CHAKRAVARTI, SAHA, J. indian chem. Soc. 4, 147; C. 1927 II, 1689).

Phthalylchlorid gibt beim Erhitzen mit 4,4'-Dioxy-benzophenon auf 120° eine Verbindung $C_{21}H_{12}O_5$ (?) (F: ca. 125° [Zers.]) (KAUFMANN, Z. ang. Ch. 40, 863). Oxamidsäureäthylester wird durch überschüssiges Phthalylchlorid bei 100—140° im Vakuum in Cyanameisensäurechlorid umgewandelt (OTT, Ch. Z. 50, 448; C. 1926 II, 883). Phthalylchlorid gibt beim Erhitzen mit Harnstoff ohne Lösungsmittel oder in Toluol N,N'-Phthalyl-harnstoff (Syst. Nr. 3622) (EVANS, DEHN, Am. Soc. 51, 3652). Liefert bei der Umsetzung mit dem Mono- oder Dinatriumsalz der Salicylsäure in siedendem Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder mit freier Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin „Salicylsäure-phthalidylidenätherester“ (Formel III; Syst. Nr. 2960) (H. P. KAUFMANN, W. KAUFMANN, B. 55, 287; H. P. K., ROSSBACH, B. 58, 1558;



H. P. K., D.R.P. 400970; C. 1925 I, 297; Frdl. 14, 1237); reagiert analog mit Thiosalicylsäure in Dimethylanilin (H. P. K., R.). Liefert beim Erwärmen mit 3-Methoxy-benzoesäure und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 40—50° das Dilacton der α,α -Dioxy-4-methoxydiphenylmethan-dicarbonsäure (2,2') (Formel IV; Syst. Nr. 2832) (WEISS, KNAPP, M. 50, 12).

Phthalylchlorid gibt mit Dimethylamin und Schwefelkohlenstoff in Äther Dithiophthalsäure-bis-dimethyl-thiocarbamidsäure-anhydrid (S. 608) (v. BRAUN, KAISER, B. 55, 1307). Liefert beim Erhitzen mit 2,5-Dichlor-anilin ohne Lösungsmittel oder in Toluol N-[2,5-Dichlor-phenyl]-phthalimid (EVANS, DEHN, Am. Soc. 51, 3652). Gibt mit 2-Nitro-anilin in Äther Phthalsäure-mono-[2-nitro-anilid] und N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, Am. Soc. 50, 483). Bei der Kondensation mit 3-Nitro-anilin erhält man N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid. Phthalsäure-mono-[3-nitro-anilid] und Phthalsäure-bis-[3-nitro-anilid]; analog verläuft die Reaktion mit 4-Nitro-anilin (SHE., SCH., SHO.). Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther erhält man 1,2-Dibenzoyl-benzol (CLAR, JOHN, HAWRAN, B. 62, 944).

E I 363, Z. 3—2 v. u. ersetze den Passus „die Verbindung . . . formuliert“ durch „Phthalylacetessigester (E I 18, 516)“.

Z. 1 v. u. Die Formel ist durch „ $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdots C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO \cdot O \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$ (?)“ zu ersetzen.

Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 88° (H 808). Vgl. 1.1.3.3-Tetrachlorphthalan, Syst. Nr. 2366.

Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 47° (H 808). Vgl. 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid, S. 321.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_6S_2$ (H 809). Wird als niedrigerschmelzende Form des Dithiophthalsäure-S,S-diphenylesters (S. 608) angesehen (CHAKRAVARTI, SAHA, J. indian chem. Soc. 4, 143; C. 1927 II, 1689).

asymm. Phthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CCl_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ s. Syst. Nr. 2463 (vgl. E I 17, 162).

[BAUMANN]

Phthalsäure-monoamid, Phthalamidsäure $C_8H_4O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 809). B. Das Ammoniumsalz entsteht aus Phthalsäureanhydrid auch beim Behandeln mit warmem wäbrigem Ammoniak (D: 0,88) (CHAPMAN, STEPHEN, Soc. 127, 1793; vgl. AUGER, Bl. [2] 49 [1888], 349). Die Alkalisalze bilden sich beim Behandeln von 6-Oxo-4,5-benzo-1,2-oxazin-carbonsäure-(3) (Anhydrophthalonsäureoxim; vgl. H 27, 346) mit Alkalien (CORNICLOT, A. ch. [10] 7, 298; vgl. GRAEBE, TRÜMPY, B. 81 [1898], 373). — Schmilzt bei 149° unter Abgabe von Wasser, wird bei 156° wieder fest und schmilzt erneut bei 231° (CH., Sr.). Liefert beim Eintragen in neutrale Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte, Zufügen von Natronlauge und kurzen Erwärmen auf 80° Anthranilsäure (CH., St.; vgl. HOOGWERFF, VAN DORP, R. 10 [1891], 6).

N,N-Diäthyl-phthalamidsäure $C_{12}H_{18}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und Diäthylamin in kaltem Benzol (MAXIM, *A. ch.* [10] 9, 62). — Blättchen. F: 153°. Kp₁₄: 177°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in Kaliumcarbonat-Lösung. — Gibt beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 3.3-Diäthyl-phthalid.

Propylenphthalamidsäure bzw. **N-Propenyl-phthalamidsäure** $C_{11}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_2H_5$ bzw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (E I 364). B. Beim Erhitzen von N-Propenyl-phthalimid mit 2 Mol wäßr. Kalilauge und wenig Alkohol auf dem Wasserbad (BOESE, *B.* 53, 1997). — Nadeln (aus Essigester). F: 136° (unter Wasserabgabe). — $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Feinkörnig.

N-β-Phenäthyliden-phthalamidsäure bzw. **N-Styryl-phthalamidsäure** $C_{16}H_{13}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf N-Styryl-phthalimid auf dem Wasserbad (MANNICH, WALTHER, *Ar.* 1927, 14) oder bei Zimmertemperatur (ROSENKUND, NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* 60, 394). — Gelbliche Krystalle (aus 70%igem Methanol). F: 170° (Zers.) (M., W.).

N-Benzoyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 811).

H 811, Z. 5 v. u. statt „Piperidin“ lies „Pyridin“.

N-Carbäthoxy-phthalamidsäure, **[2-Carboxy-benzoyl]-carbamidsäure-äthylester** $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus N-Carbäthoxy-phthalimid beim Behandeln mit 8%iger Natronlauge oder beim Erhitzen mit Wasser bis zur Lösung (HELLER, JACOBSON, *B.* 54, 1112). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). Sintert bei 55°; schmilzt im auf 60° vorgewärmten Bad bei 70°.

[2-Carboxy-benzamino]-acetonitril, **N-[2-Carboxy-benzoyl]-glycin-nitril**, **Glycyl-nitril-phthaloylsäure** $C_{10}H_7O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Beim Kochen von Phthalimidacetonitril mit 22%iger Natriummethylat-Lösung (RADDE, *B.* 55, 3179). — Nadeln. F: 138–139° (Zers.). — Geht bei längerem Erwärmen auf 100° oder bei kurzem Kochen mit Wasser wieder in Phthalimidacetonitril über. — $NH_4C_{10}H_7O_3N_2$. Prismen. F: 240° (Zers.). Schwer löslich. — Natriumsalz. Leicht löslich. — $AgC_{10}H_7O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser).

N-[2-Carboxy-benzoyl]-di-alanin-nitril, **α-Alanylnitrilphthaloylsäure** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (RADDE, *B.* 55, 3179). — Geht beim Ansäuern einer alkal. Lösung wieder in α-Phthalimido-propionitril über. — $NH_4C_{11}H_{10}O_3N_2$. Prismen. Schwer löslich.

Trimethyl-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{20}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}O_4N_2I$. B. Beim Behandeln des entsprechenden Betains (s. u.) mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure in wenig Alkohol (GABRIEL, *B.* 53, 1993). Rhomben. Leicht löslich in Wasser. Geht bei ca. 230° in Trimethyl-[β-phthalimido-äthyl]-ammoniumjodid über. — Pikrat $C_{13}H_{19}O_3N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3 + H_2O$. Säulen. Sintert von ca. 103° an; F: 144° (G.).

Betain des Trimethyl-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-ammoniumhydroxyds $C_{13}H_{19}O_3N_2 = O^- \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N^+(CH_3)_3$. B. Beim Schütteln von Trimethyl-[β-phthalimido-äthyl]-ammoniumchlorid oder -bromid mit Silberoxyd in Wasser (GABRIEL, *B.* 53, 1992). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 258–259°. Leicht löslich in Wasser.

Phthalsäure - methylester - dimethylamid, **N,N - Dimethyl - phthalamidsäure - methylester** $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Dimethylamin (MANNICH, SCHMITT, *Ar.* 1928, 78). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 91–93°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Äther.

Phthalimid $C_8H_5O_2N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} \cdot NH$ s. Syst. Nr. 3207 (vgl. H 21, 458; E I 21, 362).

Phthalsäure-diamid, **Phthalamid** $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$ (H 814; E I 365). F: 222° (Rowe, Mitarb., *Soc.* 1926, 704).

H 814, Z. 10 v. o. statt „291,7 Cal“ lies „921,7 Cal“.

Phthalsäure-bis-dimethylamid, **N,N,N',N'-Tetramethyl-phthalamid** $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4[CO \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Bei der Einw. von Dimethylamin auf symm. Phthalylchlorid in Natronlauge (v. BRAUN, KAISER, *B.* 55, 1310). Beim Behandeln von asymm. Phthalylchlorid (3.3-Dichlor-phthalid) mit Dimethylamin in Schwefelkohlenstoff + Äther und Verdunsten der äther. Lösung (v. B., K.). Aus Dithiophthalsäure-bis-dimethylthiocarbamidsäure-anhydrid (S. 608) beim Aufbewahren, Eindunsten der äther. Lösung oder Aufkochen der alkoh. Suspension (v. B., K.). — Krystalle. F: 121–122°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Phthalsäure-bis-diäthylamid, N,N,N',N'-Tetraäthyl-phthalamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_2H_4[CO \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Diäthylamin in Benzol unter Kühlung (MAXIM, *C. r.* 184, 690; *A. ch.* [10] 9, 64, 89). — F: 36°. Kp_{16} : 204°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 2-Propionylbenzoesäure-diäthylamid und 3.3-Diäthyl-phthalid. Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid.

N-Äthyl-N'-vinyl-phthalamid $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : CH_2$ (H 814).

H 814, Z. 24—25 v. o. streiche den *Passus* „die nach kurzem Stehen . . . abfiltrierte Lösung“.

N,N'-Dicarbäthoxy-phthalamid, Phthalylidiurethan $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit Urethan auf 130° (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* 49, 2945). — Schwach aromatisch riechendes Krystallpulver (aus Alkohol). Erweicht bei 80° und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur. — Liefert mit kaltem konzentriertem Ammoniak Phthalamid und Urethan. Gibt mit Anilin beim Erhitzen auf 190° N,N'-Diphenyl-harnstoff und Phthalanil, bei kurzem Erhitzen auf 100° Phthalanil und N-Phenyl-N'-carbäthoxy-phthalamid.

Phthalylidikreatin $C_{16}H_{20}O_6N_6 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. Die H 814 so formulierte Verbindung ist Kreatininphthalat $2C_4H_7ON_3 + C_6H_6O_2$ (vgl. H 24, 248) gewesen (ING, *Soc.* 1932, 2199).

Phthalamid-N-essigsäure-amid, Phthaloylglycindiamid $C_{10}H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Phthalylglycin-äthylester (Syst. Nr. 3214) mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak (BRIGL, KLENK, *H.* 131, 69, 78). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). Schwer löslich in kaltem Wasser, Methanol und Aceton, sehr schwer in Alkohol, Essigester und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Geht beim Erhitzen unter Ammoniak-Entwicklung in Phthalylglycin-amid über.

[2-Aminoformyl-benzoyl]-dl-leucyl-glycin-amid, Phthaloylleucylglycindiamid $C_{16}H_{22}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge beim Stehenlassen von Phthalyl-dl-leucyl-glycin-äthylester (Syst. Nr. 3214) mit wäbrig-methylalkoholischem Ammoniak (BRIGL, KLENK, *H.* 131, 85). — Krystalle. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen unter Ammoniak-Entwicklung in Phthalyl-dl-leucyl-glycinamid über.

Phthalsäure-mononitril, 2-Cyan-benzoesäure $C_6H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 814; E I 365). *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von o-Tolunitril an einer Bleidioxid-Anode in 1*n*-Schwefelsäure unter Eiskühlung (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 937). Bei längerer Einw. von 7%igem Ammoniak auf asymm. Phthalylchlorid (3.3-Dichlor-phthalid) bei 0° (SCHEIBER, *B.* 46 [1913], 2369).

Phthalsäure-methylester-nitril, 2-Cyan-benzoesäure-methylester $C_6H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 815; E I 365). *B.* Durch Einw. von Natrium-kupfer(I)-cyanid auf diazotierten Anthranilsäure-methylester bei 0—5° unter starkem Rühren mit Benzol (BOYD, LADHAMS, *Soc.* 1928, 2091; vgl. CLARKE, *Am. Soc.* 46, 1002). — Tafeln. F: 51°; Kp_{16} : 154° (B., L.). — Liefert beim Eintragen in eine eiskalte ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure das Hydrobromid des 3-Oxy-1.3-diphenyl-isoindolenins $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)(OH) \\ C(C_6H_5) \end{smallmatrix} N$ (Syst. Nr. 3121) (B., L.). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid, Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid und Zersetzung mit Eis entstanden 1.2-Dibenzoyl-benzol, Benzamid und teerige Produkte; bei einem Versuch wurden außerdem geringe Mengen einer bei 220° schmelzenden Verbindung $C_{20}H_{18}ON$ erhalten (B., L.).

Phthalsäure-dinitril, Phthalonitril, 1.2-Dicyan-benzol $C_6H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$ (H 815). Liefert beim Erhitzen mit Kupfer(I)-bromid in Gegenwart von Pyridin Kupferphthalocyanin $CuC_{24}H_{16}N_8$ und andere Produkte (DE DIESBACH, VON DER WEID, *Helv.* 10, 886; vgl. LINSTEDT, LOWE, *Soc.* 1934, 1022, 1023; DENT, LI., *Soc.* 1934, 1027; DENT, LI., Lo., *Soc.* 1934, 1035). Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung erhält man 3-Phenylimino-1-phenyl-isoindolenin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ C(:N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} N$ (Syst. Nr. 3188); die beim Umkrystallisieren des Indolenin-Derivats aus Eisessig erhaltene Mutterlauge gibt beim Eindampfen und Aufbewahren ein Produkt, das beim Umkrystallisieren aus Benzol 2-Benzoyl-benzamid, beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine bei 169° unter Grünfärbung schmelzende Verbindung $C_{14}H_{10}O_2N_2(?)$ liefert (WEISS, SCHLESINGER, *M.* 48, 451, 454). Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kalter Ammoniumchlorid-Lösung entsteht 3-Imino-1.1-dibenzyl-isoindolin (Syst. Nr. 3191) (WEISS, FREUND, *M.* 45, 109).

symm. Phthalsäure-diazid $C_6H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natrium-azid auf symm. Phthalylechlorid oder asymm. Phthalylechlorid (3.3-Dichlor-phthalid) in wäBr. Aceton unter Eiskühlung (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 464, 240, 245, 249). — Prismen (aus Benzol + Benzin). Leicht löslich in kaltem Benzol. — Ist sehr explosiv. Liefert beim Erwärmen in neutralen Lösungsmitteln Phenylisocyanat-carbonsäure-(2)-azid. Beim Kochen mit Toluol

entsteht „Dibenzimidazolondiharnstoff“ $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_4 (?)$ (Syst. Nr. 4171).

Geht beim Aufbewahren mit Methanol in N-Carbomethoxy-anthranilsäure-azid über.

asymm. Phthalsäure-diazid $C_6H_4O_2N_6 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(N_3)_2 \diagdown \\ CO \end{array} O$ s. Syst. Nr. 2463.

Substitutionsprodukte der Phthalsäure.

4-Fluor-phthalsäure $C_6H_4O_4F$, Formel I. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1869). — Krystalle (aus Eisessig). *F*: 147—148° (im geschlossenen Röhrchen). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Äther.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4F = C_6H_4F(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester mit Borfluorwasserstoffsäure und Erhitzen des entstandenen Diazoniumborfluorids auf 125—140° (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1868). — *Kp*₂₅: 165—170°.

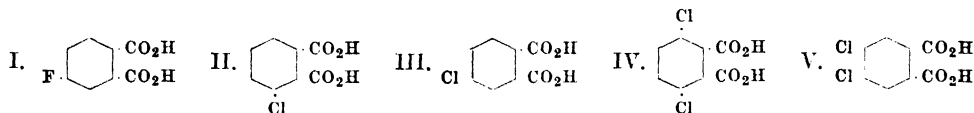
3-Chlor-phthalsäure $C_6H_4O_4Cl$, Formel II (H 816). *B.* Bei der Oxydation von 5-Chlor-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2333, 2337, 2338). — *F*: 186—187°.

3-Chlor-phthalsäure-1-äthylester $C_{10}H_9O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-phthalsäure und alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 56, 2333, 2338). — Prismen (aus Wasser). *F*: 118—119°.

3-Chlor-phthalsäure-dichlorid $C_6H_3O_4Cl_2 = C_6H_3Cl(COCl)_2$. *B.* Man erhitzt [3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid mit Phosphorpentachlorid zunächst auf 150°, dann auf 250° (v. BRAUN, *B.* 56, 2338). — *Kp*₁₆: 169—171°.

4-Chlor-phthalsäure $C_6H_4O_4Cl$, Formel III (H 816; E I 366). *B.* Zur Bildung durch Chlorierung von Phthalsäure in alkal. Lösung (H 816; E I 366) vgl. a. MOORE, MARRACK, PROUD, *Soc.* 119, 1788; AYLING, *Soc.* 1929, 253. Durch Oxydation von 6-Chlor-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2338). — *F*: 157° (v. B.), 151° (AY.; v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 16), 150° (im geschlossenen Röhrchen) (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1869). Löslich in Äther und Eisessig (BL., SM.). — Das saure Kaliumsalz ist schwerer löslich als das saure Natriumsalz (AY.).

E I 366, Z. 18—19 v. o. streiche „des Anhydrids“.



Dimethylester $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 817). *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-phthalsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (AYLING, *Soc.* 1929, 255). — *F*: 38°.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 817). *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester mit Kupfer(I)-chlorid (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1869). — *Kp*₅₁: 300—302°; *Kp*₁₄: 170—172° (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 12 Anm. 2); *Kp*₁₆: 173—174° (v. BRAUN, *B.* 56, 2338). *D*_{17.0}^{17.0}: 1,2124; *n*_D^{17.0}: 1,5109; *n*_D^{17.0}_{587,56}: 1,5153; *n*_D^{17.0}₅: 1,5263; *n*_D^{17.0}_γ: 1,5361 (v. AU., H., *Ph. Ch.* [A] 143, 18).

3,6-Dichlor-phthalsäure $C_6H_4O_4Cl_2$, Formel IV (H 817). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig 3,6-Dichlor-phthalsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung schnell abklingendes blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). — Bleibt in der Kalischmelze bei Gegenwart von etwas Kupfer bei 180° unverändert; bei 310° entstehen 3,5-Dioxy-benzoesäure und vielleicht 3,4-Dioxy-benzoesäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 339). Beim Kochen mit Phenol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupfer entstehen harzige Produkte (E., S.).

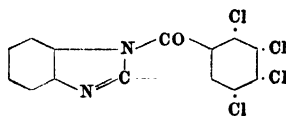
3,6-Dichlor-phthalsäure-äthylester-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{21}O_4NCl_2 = C_6H_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3,6-Dichlor-phthalsäure-monoäthylester und

Diäthyl-[β -chlor-äthyl]-amin in siedender Natriumäthylat-Lösung (Höchstes Farb., D.R.P. 371 046; C. 1928 IV, 538; *Frdl.* 14, 1244). — Hellgelbes Öl. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 165°.

4.5-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2$, Formel V auf S. 603 (H 818; E I 366). B. Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-o-xylol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf 180° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* 1928, 1876). Neben 4-Chlor-phthalsäure beim Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lösung von Phthalsäure in überschüssiger verdünnter Natronlauge (AYLING, *Soc.* 1929, 255).

Tetrachlorphthalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$ (H 819; E I 366). Unlöslich in Tetrachloräthan (ORNDORFF, PARSONS, *Am. Soc.* 48, 283). Unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd und flüssigem Ammoniak (DE CARLI, *G.* 57, 351). — Liefert bei mehrtägigem Kochen mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid (Syst. Nr. 2463) (KAUFMANN, VOSS, *B.* 56, 2511; vgl. KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2102). Die beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 140—150° (H 820) entstehende Verbindung ist nicht 5.6.7.8-Tetrachlor-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin (PHELPS, *Am.* 33 [1905], 586; RADULESCU, ALEXA, *Bulet. Soc. Chim. România* 12 [1930], 163), sondern N-Amino-3.4.5.6-tetrachlor-phthalimid $C_8Cl_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot NH_2$ (DREW, PEARMAN, *Soc.* 1937, 27, 32).

Tetrachlorphthalsäure kondensiert sich mit 1 Mol o-Phenylen-diamin beim Erhitzen auf 250° oder beim Kochen in Nitrobenzol zu 1(CO).2-Tetrachlorbenzoylen-benzimidazol (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3573) (BISTEZYCKI, LECCO, *Helv.* 4, 430).



Monoäthylester $C_{10}H_8O_4Cl_4 = HO_2C \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 820). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid 3.4.5.6.7-Pentachlor-3-äthoxy-phthalid (Syst. Nr. 2479) (KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2106).

Diäthylester $C_{12}H_{10}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 820). B. Bei der Umlagerung von 4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-diäthoxy-phthalid durch alkoh. Salzsäure, schneller durch alkoh. Alkalien (KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2103, 2105). — F: 60,5°.

Mono-d-bornylester $C_{18}H_{18}O_4Cl_4 = HO_2C \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Beim Behandeln von Tetrachlorphthalsäure-di-d-bornylester mit alkoh. Natronlauge (HALLER, *C. r.* 178, 1937). — F: 191—192°. $[\alpha]_D^{25}$: +23,4° (Benzol), +47,7° (Alkohol).

Di-d-bornylester $C_{26}H_{24}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2 \cdot C_{10}H_{17})_2$. B. Bei allmählichem Erhitzen von d- α -Pinen mit Tetrachlorphthalsäure auf 100—105° (HALLER, *C. r.* 178, 1936). — F: 130—132°. $[\alpha]_D^{25}$: +36° (Benzol), +48,2° (Alkohol).

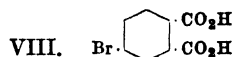
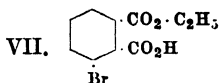
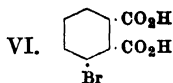
Mono-l-bornylester $C_{18}H_{18}O_4Cl_4 = HO_2C \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Beim Behandeln von Tetrachlorphthalsäure-di-l-bornylester mit alkoh. Natronlauge (HALLER, *C. r.* 178, 1935). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 189—190°. $[\alpha]_D^{25}$: -23,9° (Benzol), -50,1° (Alkohol).

Di-l-bornylester $C_{26}H_{24}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2 \cdot C_{10}H_{17})_2$. B. Bei längerem Erhitzen von l- α -Pinen mit Tetrachlorphthalsäure auf 110—150° (HALLER, *C. r.* 178, 1935). — Krystalle (aus Äther). F: 128—130°. $[\alpha]_D^{25}$: -37° (Benzol), -50° (Alkohol).

Dichlorid, symm. Tetrachlorphthalylchlorid $C_8O_2Cl_4 = C_6Cl_4(COCl)_2$. Das H 821 als $C_6Cl_4(COCl)_2$ oder $C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \diagup CCl_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$ formulierte Präparat vom Schmelzpunkt 118° (GRAEBE, *A.* 288, 328; vgl. a. KAUFMANN, VOSS, *B.* 56, 2508) ist mit 1 Mol Benzol krystallisierendes 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid $C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \diagup CCl_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$ (Syst. Nr. 2463) gewesen (KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2102, 2104). — B. Symmetrisches Tetrachlorphthalylchlorid entsteht aus 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid durch Destillation und rasches Abkühlen des Destillats (KI., KU., *B.* 62, 2103, 2104). — Prismen (aus Petroläther). F: 48°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Lagert sich in festem Zustand allmählich, rascher in Petroläther-Lösung in 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid um; die Umlagerung wird durch Tierkohle stark beschleunigt. Geht in alkoh. Lösung in 4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-diäthoxy-phthalid über.

3-Brom-phthalsäure $C_8H_5O_4Br$, Formel VI (H 821). B. Durch Oxydation von 5-Brom-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2339). Bei der Einw. von Permanganat auf 5-Brom-naphthol-(2) (v. B., HAHN, SEEMANN, *B.* 55, 1699; vgl. VESELY, JAKEŠ, *Bl.* [4] 33, 952) oder auf 5-Brom-2-methyl-naphthol-(1) (V., KAPP, *R.* 44, 375). Bei der Umsetzung von diazotierter 3-Amino-phthalsäure mit Kupfer(I)-bromid in der Wärme (STEPHENS, *Am. Soc.* 43, 1951). — F: 186,5—189° (WHITMORE, CULHANE, *Am. Soc.* 51, 604), 188° (v. B.), 178,5° (V., K.), 177—178° (Str.).

3-Brom-phthalsäure-1-äthylester $C_{10}H_9O_4Br$, Formel VII. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-phthalsäure mit alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 56, 2339). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). *F*: 127—128°.

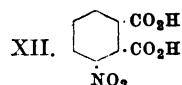
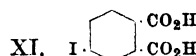
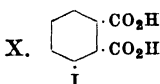
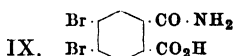


4-Brom-phthalsäure $C_8H_5O_4Br$, Formel VIII (H 821). *B.* Bei der Oxydation von 6-Brom-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2339). Aus dem Diäthylester beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1870) oder mit Bariumoxyd in heißem verdünntem Alkohol (BAKER, *Soc.* 1928, 2829). — *F*: 173—175° (BA.), 171—172° (v. BR.), 170,5° (STEPHENS, *Am. Soc.* 48, 1952), 170° (im geschlossenen Rohr) (BL., SM.).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_3Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-phthalsäure mit alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 56, 2339). Aus diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester nach SANDMEYER (BAKER, *Soc.* 1928, 2829; BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1869). — *Kp*₆₀: 225° (BL., SM.); *Kp*₁₆: 194—195° (BA.), 190—191° (v. BR.). *D*₄^{18,7}: 1,3943 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). *n*_D^{18,7}: 1,5279; *n*_D^{16,7}: 1,5362; *n*_D^{18,7}: 1,5446; *n*_D^{18,7}: 1,5550 (v. AU., HA.).

4,5-Dibrom-phthalsäure-monoamid, 4,5-Dibrom-phthalamidsäure $C_8H_5O_3NBr_2$, Formel IX. *B.* Bei der Einw. von warmem konzentriertem Ammoniak auf [4,5-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* 127, 1794). — Schmilzt bei 215—216° unter Bildung von [4,5-Dibrom-phthalsäure]-imid. — $NH_4C_8H_4O_3NBr_2$. Schmilzt teilweise bei 227° unter Übergang in [4,5-Dibrom-phthalsäure]-imid.

3-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I$, Formel X (H 822; E I 367). *F*: 206° (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1871). Löslich in Wasser, Äther und Eisessig.



Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 823). *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-phthalsäure-diäthylester und Kaliumjodid-Lösung (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1871).

4-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I$, Formel XI (H 823; E I 367). *F*: 185—186° (im geschlossenen Röhrchen) (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1870). Löslich in Wasser, Äther und Eisessig.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 367). Zur Bildung aus diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester und Kaliumjodid vgl. a. BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1870.

3-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N$, Formel XII (H 823; E I 367). *B.* Durch Einw. von schwefelsaurer Permanganat-Lösung auf 3-Nitro-phthalonsäure oder 6-Nitro-phthalonsäure oder auf ein durch Oxydation von 5-Nitro-tetralin mit Permanganat in schwach sodaalkalischer Lösung erhaltenes Gemisch der beiden Säuren (v. BRAUN, *B.* 56, 2336). — Zur Darstellung durch Nitrierung von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid vgl. a. LAWRENCE, *Am. Soc.* 42, 1872; LITTMANN, *Am. Soc.* 47, 1980; NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2348; HAMILTON, FRAZIER, *Am. Soc.* 48, 2415. — Krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol H_2O , die bei 110° entweichen (MOORE, MARRACK, PROUD, *Soc.* 119, 1789 Anm.). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 218°; die wasserhaltige Säure schmilzt bei langsamem Erhitzen ebenfalls bei 218°, wird aber beim Eintauchen in ein Bad von 200° flüssig und erstarrt wieder (M., M., P.); *F*: 219° (im geschlossenen Röhrchen) (v. BR., *B.* 56, 2335). Schwer löslich in konz. Salzsäure (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1868). — Die Reduktion zu 3-Amino-phthalsäure durch Zinn und Salzsäure (H 824) muß bei 20° ausgeführt werden; oberhalb 30° erfolgt Zersetzung (HA., FR.). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure auf 170° das Anhydrid der 3-Nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure (Syst. Nr. 2354) (WHITMORE, CULHANE, *Am. Soc.* 51, 603).

3-Nitro-phthalsäure-2-methylester $C_9H_7O_6N$, Formel I auf S. 606 ($R = CH_3$) (H 825; E I 367). Schmilzt wasserhaltig unterhalb 100°, wasserfrei bei 152—153° (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,185 g wasserfreien Ester.

3-Nitro-phthalsäure-1-äthylester $C_{10}H_9O_6N$, Formel II auf S. 606 (H 826; E I 368). Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F*: 111° (v. BRAUN, *B.* 56, 2336).

3-Nitro-phthalsäure-2-äthylester $C_{10}H_9O_6N$, Formel I ($R = C_2H_5$) (H 826; E 368). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,290 g (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349).

3-Nitro-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 826; E 368). B. Aus dem Silbersalz des 3-Nitro-phthalsäure-1-äthylesters und Äthylbromid in siedendem Benzol (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1870).

3-Nitro-phthalsäure-2-propylester $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 368). Krystalle (aus Wasser). F: 141—142° (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,114 g.

3-Nitro-phthalsäure-2-isopropylester $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Bei kurzem Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit Isopropylalkohol auf dem Wasserbad (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2348). — Krystalle (aus Wasser). F: 152—153°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,082 g.

3-Nitro-phthalsäure-2-butylester $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2348). — Krystalle (aus Wasser). F: 146—147°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,051 g.

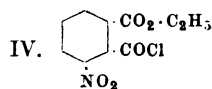
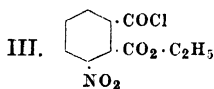
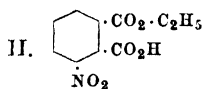
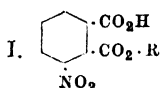
3-Nitro-phthalsäure-2-isobutylester $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 368). Krystalle (aus Wasser). F: 182—183° (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,024 g (N., S.).

3-Nitro-phthalsäure-2-n-amylester $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit n-Amylalkohol (MARVEL, BRODERICH, *Am. Soc.* 47, 3060). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132—133°.

3-Nitro-phthalsäure-2-isoamylester $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 827; E I 368). F: 165—166° (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,024 g.

3-Nitro-phthalsäure-2-n-hexylester $C_{14}H_{17}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit n-Hexylalkohol (MARVEL, BRODERICK, *Am. Soc.* 47, 3050). — F: 121—122°.

Saures Bis-[3-nitro-phthalat] des meso-Butandiols-(2.3) $C_{20}H_{16}O_{12}N_2 = [HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)]_2$. B. Beim Erhitzen von meso-Butandiol-(2.3) (E II 1, 546) mit [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid auf 100—145° (BÖESEKEN, COHEN, *R.* 47, 843). — Krystalle. F: 217°. — Löst sich nicht in opt.-akt. Komponenten spalten.



3-Nitro-phthalsäure-2-äthylester-1-chlorid, 3-Nitro-2-carbäthoxy-benzoylchlorid $C_{10}H_8O_6NCl$, Formel III (E I 369). F: 76—77° (LAWRANCE, *Am. Soc.* 42, 1875). Löslich in Benzol und Äther. — Liefert bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge 3-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (L., *Am. Soc.* 42, 1875); reagiert analog mit Toluol (L., *Am. Soc.* 43, 2578).

3-Nitro-phthalsäure-1-äthylester-2-chlorid, 6-Nitro-2-carbäthoxy-benzoylchlorid $C_{10}H_8O_6NCl$, Formel IV (E I 369). Gibt bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und nachfolgenden Verseifung 6-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (LAWRANCE, *Am. Soc.* 42, 1876); reagiert analog mit Toluol (L., *Am. Soc.* 43, 2579).

3-Nitro-phthalsäure-2-amid $C_8H_5O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei der Einw. von warmem konzentriertem Ammoniak auf [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* 127, 1795). — Erweicht bei 168—174° unter Übergang in [3-Nitro-phthalsäure]-imid. Liefert beim Behandeln mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung, zuletzt unter kurzem Erwärmen, 3-Nitro-anthränilsäure. — $NH_4C_8H_5O_5N_2$. Zersetzt sich bei 172° unter Bildung von [3-Nitro-phthalsäure]-imid.

4-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N$, Formel V (H 828; E I 370). B. Man oxydiert 6-Nitro-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2334). Bei der Oxydation von 6-Nitro-hydrindon-(1) mit alkal. Permanganat-Lösung (INGOLD, PRIGOT, *Soc.* 123, 1499). Bei der Einw. von Permanganat auf 6-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) in wäbr. Lösung (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* 12, 1044). — *Darst.* Man erhitzt eine Lösung von 80 g [4-Nitro-phthalsäure]-imid und 26,6 g Natriumhydroxyd in 240 cm³ Wasser rasch zum Sieden, kocht 10 Min. gelinde, macht mit Salpetersäure (D: 1,42) eben lackmussauer, versetzt mit weiteren 70 cm³ Salpetersäure, kocht nochmals 3 Min., kühlt bis unterhalb der Zimmertemperatur und extrahiert zweimal mit 300 cm³ alkoholfreiem Äther, trocknet den Extrakt mit Kaliumsulfat, destilliert den Äther ab, bis sich Krystalle abscheiden, und läßt den Rest des

Äthers verdunsten; Ausbeute nahezu theoretisch (HUNTRESS, SHLOSS, EHRLICH, *Org. Synth.* 16 [1936], 56; Coll. Vol. II [1943], 457). — F: 162—163° (HAMILTON, JELINEK, *Am. Soc.* 49, 3167), 164° (INGOLD, PIGGOT, *Soc.* 128, 1499). Schwer löslich in konz. Salzsäure (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1868).

Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 830). F: 69—71° (HAMILTON, JELINEK, *Am. Soc.* 49, 3167).

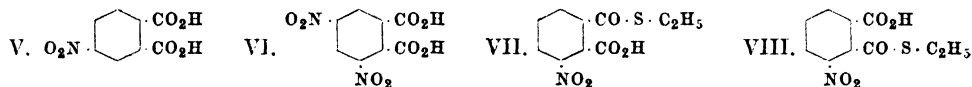
Diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 831). F: 33—34° (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1868), 35° (v. BRAUN, *B.* 56, 2336). K_{P17} : 213° (v. B.).

3.5-Dinitro-phthalsäure $C_8H_4O_8N_2$, Formel VI (H 831; E I 370). B. Durch Oxydation von 1.6.8-Trinitro-2-amino-naphthalin mit Kaliumpermanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (VAN DER KAM, *R.* 45, 574). — Darstellung durch Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,15) (vgl. H 831) auf 160°: EDER, WIDMER, *Helv.* 6, 977. — F: 225—226° (VAN DER K.). Unlöslich in Petroläther (VAN DER K.).

Schwefelanaloga der Phthalsäure.

Monothiophthalsäure $C_8H_6O_3S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$. B. Neben Dibenzoyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2') und anderen Verbindungen beim Behandeln von Phthalylchlorid mit Kaliumhydrosulfid in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Alkohol unter Kühlung (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 5, 408, 409; *J. indian Inst. Sci.* [A] 11, 223; *C.* 1928 II, 2239). — Nadeln (aus Äther). F: 198° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft zu Dibenzoyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2'). — $Na_2C_8H_4O_3S$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). — $PbC_8H_4O_3S$.

Bis-[2-carboxy-benzoyl]-disulfid, Dibenzoyldisulfid-dicarbonensäure-(2.2') $C_{16}H_{10}O_6S_2 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S]_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Erhitzen von Dithiophthalsäure-S-S-di-p-tolyester mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol im Rohr auf 120° (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* 5, 410; *J. indian Inst. Sci.* [A] 11, 225; *C.* 1928 II, 2239; 1929 I, 1687). — Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 242° (Zers.). Schwer löslich in Äther. — $K_2C_{16}H_8O_6S_2$. — $PbC_{16}H_8O_6S_2$. Krystallinisch.



3-Nitro-monothiophthalsäure-S-äthylester $C_{10}H_9O_5NS$, Formel VII oder VIII. B. Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit Äthylmercaptan (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — Krystalle (aus wäbr. Aceton oder verd. Essigsäure). F: 148—149° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-propylester $C_{11}H_{11}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 136—137° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-isopropylester $C_{11}H_{11}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 144—145° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-butylester $C_{12}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 143—144° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-isobutylester $C_{12}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 135—136° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-n-amylester $C_{13}H_{15}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 131—132° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-isoamylester $C_{13}H_{15}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 144—145° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-n-heptylester $C_{16}H_{19}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 131—132° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-phenylester $C_{14}H_9O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 130—131° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-benzylester $C_{15}H_{11}O_6NS = HO_2C \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* 51, 3663, 3664). — F: 136—137° bei schnellem Erhitzen.

Dithiophthalsäure-S.S-diäthylester $C_{14}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Natriumäthylmercaptid mit Phthalychlorid in Benzol (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 146; C. 1927 II, 1689). — Öl. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol.

Dithiophthalsäure-S.S-dipropylester $C_{16}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Propylmercaptan mit Phthalychlorid im Rohr auf dem Wasserbad (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 146; C. 1927 II, 1689). — Bräunliches Öl. Kp_{26} : 229—232° (unter teilweiser Zersetzung). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Dithiophthalsäure-S.S-dibutylester $C_{18}H_{22}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Butylmercaptan mit Phthalychlorid (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 147; C. 1927 II, 1689). — Nadeln (aus Petroläther). F: 56—57°.

Dithiophthalsäure-S.S-diphenylester $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_6H_5)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form (vgl. die Verbindung $C_{20}H_{14}O_2S_2$, H 809). *B.* Neben der höherschmelzenden Form beim Erhitzen von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol Thiophenol in Gegenwart von Phosphor-pentoxyd auf 130—140° (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 142, 143; C. 1927 II, 1689) und beim Kochen von 1 Mol Phthalychlorid mit 2 Mol Thiophenol in Benzol (CH., S.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 84—85°. — Wird durch siedende wäßrige Alkalilauge nicht hydrolysiert.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101° (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 143; C. 1927 II, 1689). — Wird durch siedende wäßrige Alkalilauge nicht hydrolysiert.

Dithiophthalsäure-S.S-bis-[4-brom-phenylester] $C_{20}H_{10}O_2Br_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol 4-Brom-thiophenol mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid und Phosphor-pentoxyd oder mit 1 Mol Phthalychlorid auf 160—170° (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 144; C. 1927 II, 1689). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—188°.

Dithiophthalsäure-S.S-bis-[4-jod-phenylester] $C_{20}H_{12}O_2I_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_6H_4I)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 144; C. 1927 II, 1689). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 181—182°.

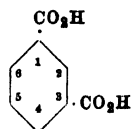
Dithiophthalsäure-S.S-di-p-tolyester $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4 \cdot (CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 145; C. 1927 II, 1689). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (CH., S.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydro-sulfid in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem absolutem Alkohol im Rohr auf 120° Dibenzoyl-disulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 607) (CH., *J. indian chem. Soc.* 5, 410; *J. indian Inst. Sci.* [A] 11, 225; C. 1928 II, 2239).

Dithiophthalsäure-S.S-dibenzylester $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 146; C. 1927 II, 1689). — Braunes Öl.

Dithiophthalsäure-S.S-di-β-naphthylester $C_{28}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 142, 145; C. 1927 II, 1689). — Krystalle (aus Alkohol oder Isoamylalkohol). F: 70°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Alkohol.

Dithiophthalsäure-bis-dimethylthiocarbamidsäure-anhydrid, „Dimethylphthalyldithio-urethan“ $C_{14}H_{16}O_2N_2S_4 = C_6H_4[CO \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)]_2$. *B.* Beim Behandeln von Phthalychlorid mit Dimethylamin und Schwefelkohlenstoff in Äther (v. BRAUN, KAISER, *B.* 55, 1309). — Gelbes Pulver (aus Chloroform + Äther). F: 107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform. — Zerfällt beim Aufbewahren, beim Eindunsten der äther. Lösung und beim Aufkochen der alkoh. Suspension in Schwefelkohlenstoff und N.N.N'.N'-Tetramethyl-phthalamid.

2. **Benzol-dicarbonsäure-(1.3), Isophthalsäure** $C_6H_4O_4$, s. nebenstehende Formel (H 832; E I 371). Die von Isophthalsäure abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf m-Phenylen-bis-magnesiumjodid in Äther oder Äther + Benzol (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* 183, 297). In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von m-Xylol an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden in 1n-Schwefelsäure bei 94—96° oder in Aceton + 2n-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 76, 77) und von m-Tolylaldehyd an einer Bleidioxyd-Anode



bis 977]

in verd. Schwefelsäure bei 95° (F., M., *Helv.* 8, 79). Neben Benzoesäure und anderen Verbindungen beim Erhitzen von mellitsaurem Natrium mit 1 Mol verd. Schwefelsäure unter Druck auf 400° (SCHRADER, FRIEDRICH, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 112; *C.* 1924 I, 2424). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Lignin, Braunkohle oder Steinkohle mit Sauerstoff und 2,5 n-Sodalösung auf 200—250° unter Druck und nachfolgenden Erhitzen der erhaltenen alkalischen Lösung auf 400° unter Druck (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 207, 209, 264, 275, 284, 312, 317, 322—329; *C.* 1922 IV, 1064, 1065, 1066).

Darstellung durch Oxydation von Rohxylo mit alkal. Permanganat-Lösung und Trennung von außerdem entstandener Terephthalsäure mit Hilfe der Bariumsalze (vgl. H 833): SMITH, *Am. Soc.* 48, 1920.

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4629,7 cal₁₈/g (in Luft gewogen) (VERKADE, COOPS, *R.* 47, 608; vgl. V., C., HARTMAN, *R.* 44, 214). Unlöslich in konz. Salpetersäure (FLEISCHER, *A.* 422, 246). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Isophthalsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Potentiometrisch ermittelte Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 46, 49.

Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 657; *C.* 1931 II, 428. Isophthalsäure gibt bei der Hydrierung (vgl. E I 371) in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig bei 13—15° unter ca. 720 mm Druck cis-Hexahydroisophthalsäure und wenig dl-trans-Hexahydroisophthalsäure (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 61); bei schnell verlaufender Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig bei Zimmertemperatur wird fast nur cis-Hexahydroisophthalsäure erhalten (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3987; vgl. Wl., HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1920, 183). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (PERKIN, PICKLES, *Soc.* 78, 301; vgl. H 833) entsteht als Hauptprodukt cis- Δ^4 -Tetrahydroisophthalsäure (von PERKIN, PICKLES als Δ^1 -Tetrahydroisophthalsäure formuliert) neben wechselnden Mengen Δ^3 -Tetrahydroisophthalsäure; Δ^1 -Tetrahydroisophthalsäure ließ sich auf diesem Wege nicht gewinnen (FARMER, RICHARDSON, *Soc.* 1926, 2174; 1927, 60; vgl. a. KON, NANDI, *Soc.* 1933, 1629). — Mikrochemischer Nachweis von Isophthalsäure, auch neben Phthalsäure und Terephthalsäure, auf Grund der Krystallisation aus angesäuerten Lösungen: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 392, 393.

Salze der Isophthalsäure. Die Löslichkeit des Ammoniumsalzes in Wasser wird durch Ammoniak stark erhöht (WEITZ, STAMM, *B.* 61, 1146). — Koagulation von Eisen(III)-hydroxyd-Sol durch das Natriumsalz: W., ST., *B.* 61, 1151. Elektrische Leitfähigkeit von Dinatriumisophthalat in wäBr. Lösung bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 129.

Isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 834; E I 371). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{10}H_{10}O_4 + SnCl_4$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 71° (HIEBER, *A.* 439, 126). Schwer löslich in Chloroform, Äthylenbromid und Benzol. Sehr hygroskopisch. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

Isophthalsäure-dichlorid, Isophthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ (H 834; E I 372). *Darst.* Durch 2-stdg. Erwärmen von Isophthalsäure mit 4 Tln. Thionylchlorid auf 70—80°; Ausbeute 65—70% an reinem Dichlorid (REINDEL, SIEGEL, *B.* 56, 1554; vgl. a. McMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 148). — F: 42—43°; Kp_{12} : 143—144° (REI., S.). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kieselgur und geschwefeltem Chinolin in siedendem Xylol Isophthalaldehyd (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 54, 2890).

Isophthalsäure-bis-diäthylamid, N,N,N',N' - Tetraäthyl - isophthalamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Isophthalylchlorid und Diäthylamin in Benzol unter Kühlung (MAXIM, *A. ch.* [10] 9, 66; vgl. M., *C. r.* 184, 689). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 85°. Kp_{12} : 242°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 3-Propionyl-benzoesäure-diäthylamid und 1,3-Dipropionyl-benzol (M., *C. r.* 184, 689; *A. ch.* [10] 9, 93). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid (M., *C. r.* 184, 691; *A. ch.* [10] 9, 97).

Isophthalsäure-mononitril, 3-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 835; E I 372). *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von m-Tolunitril an einer Bleidioxid-Anode in 2 n-Schwefelsäure + Aceton unter Kühlung (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 938).

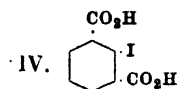
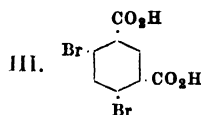
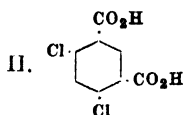
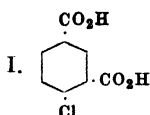
Isophthalsäure-dihydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ (H 837). Liefert beim Behandeln mit 4 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem wäBrigem Ammoniak Isophthalaldehyd (KALB, GROSS, *B.* 59, 736).

4-Chlor-isophthalsäure $C_8H_5O_4Cl$, Formel I auf S. 610 (H 837; E I 372). *B.* Bei der Oxydation von 6-Chlor-3-methyl-acetophenon (MAYER, FREUND, *B.* 55, 2052). — Darstellung

durch Oxydation von 4-Chlor-1,3-dimethyl-benzol mit Permanganat (vgl. H 837) in wäbr. Lösung: DAVIES, WOOD, *Soc.* 1928, 1126. — F: 295° (D., W.), 293° (M., F.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., W.). — Bei der Einw. von wäbrig-alkoholischer Kalilauge bei 82° wird etwas Chlor abgespalten (D., W., *Soc.* 1928, 1130).

4,6-Dichlor-isophthalsäure $C_6H_4O_4Cl_2$, Formel II (H 838). *B.* Beim Erhitzen von 4,6-Dichlor-isophthalsäure-dichlorid (E I 372) mit Wasser auf 200° (POLLAK, RUDICH, *M.* 43, 221). — F: 279—281°.

Dimethylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4Cl_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4,6-Dichlor-isophthalsäure-dichlorid (E I 372) mit Methanol (POLLAK, RUDICH, *M.* 43, 221). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 97—98°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.



4,6-Dibrom-isophthalsäure $C_6H_4O_4Br_2$, Formel III (H 839). Zur Bildung durch Oxydation von 4,6-Dibrom-m-toluylsäure mit Permanganat vgl. ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 343. — F: 250—254°. — Liefert beim Kochen mit Phenol und Kaliumcarbonat in Gegenwart von wenig Kupferpulver 4,6-Diphenoxy-isophthalsäure (Syst. Nr. 1163). Beim Kochen mit Anilin, Kaliumhydroxyd und wenig Kupferpulver erhält man 4,6-Dianilino-isophthalsäure (Syst. Nr. 1908) und andere Produkte. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser einen gelben Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_4Br_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4,6-Dibrom-isophthalsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 344). — Krystalle (aus Methanol). F: 134°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Methanol.

2-Jod-isophthalsäure $C_8H_6O_4I$, Formel IV (E I 372). *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[2-hydroxymercuri-isophthalsäure] $HO_2C \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ Hg \end{smallmatrix} O$ (Syst. Nr. 2354) mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (WHITMORE, PERKINS, *Am. Soc.* 51, 3353). — Krystalle (aus Wasser). F: 243° bis 244° (WH., P.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 2-Oxy-isophthalsäure (JAMES, KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 117, 775).

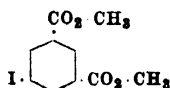
Dimethylester $C_{10}H_8O_4I = C_6H_4I(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (E I 373). *B.* Aus 2-Jod-isophthalsäure durch Einw. von Thionylchlorid und Methanol (WHITMORE, PERKINS, *Am. Soc.* 51, 3353). — F: 49,5° bis 50,5°.

5-Jod-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_8O_4I$, Formel V. *B.* Durch Veresterung von 5-Jod-isophthalsäure (H 839) (BURTON, KENNER, *Soc.* 123, 1044). — Nadeln. F: 104—105°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—250° Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetramethylester.

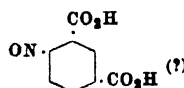
5-Jod-isophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{10}O_4I = C_6H_4I(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BURTON, KENNER, *Soc.* 123, 1046). — Prismen. F: 76°.

4,6-Dinitroso-isophthalsäure(?) $C_6H_4O_6N_2$, Formel VI. *B.* In geringer Menge beim Aufbewahren von 4,6-Dinitro-isophthalaldehyd in Benzol am Sonnenlicht (BORSCHKE, *B.* 56, 2359). — Gelbe Nadeln. F: 185—186°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und Benzol.

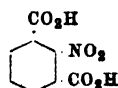
2-Nitro-isophthalsäure $C_8H_6O_6N$, Formel VII (H 839; E I 373). Zur Bildung durch Oxydation von 2-Nitro-m-toluylsäure mit Permanganat (H 839) vgl. JAMES, KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 117, 774. — F: 310—312° (KRUBER, *B.* 59, 2757).



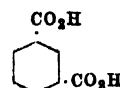
V.



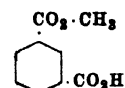
VI.



VII.



VIII.



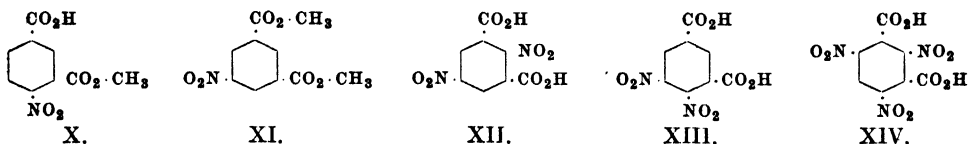
IX.

4-Nitro-isophthalsäure $C_8H_6O_6N$, Formel VIII (H 839; E I 373). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 4-Nitro-m-xylol mit Permanganat (H 839) vgl. AXER, *M.* 41, 155. Entsteht ferner bei der Oxydation von 6-Nitro-3-äthyl-toluol mit Permanganat (MAILHE, *C. r.* 173, 161; *Bl.* [4] 29, 713). — F: 260° (M.), 255—256,5° (korr.) (A.). Unlöslich in Benzol (M.). — $KC_8H_4O_6N + 3H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (A., *M.* 41, 157). — $Ag_2C_8H_4O_6N$. Gelber, voluminöser Niederschlag. Verpufft bei vorsichtigem Erhitzen (A.).

4-Nitro-isophthalsäure-1-methylester $C_9H_7O_6N$, Formel IX (E I 373). *B.* Entsteht aus 4-Nitro-isophthalsäure auch beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° (AXER, *M.* 41, 160).

4-Nitro-isophthalsäure-3-methylester $C_9H_7O_6N$, Formel X (E I 373). Ist in Benzol schwerer löslich als der 1-Methylester (AXER, *M.* 41, 161).

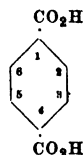
5-Nitro-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_6N$, Formel XI (H 840). Gibt mit α -Naphthylamin in warmem Petroläther eine additionelle Verbindung $C_{10}H_9N + C_{10}H_9O_6N$ (s. bei α -Naphthylamin, Syst. Nr. 1713) (BENNETT, WILLIS, *Soc.* 1929, 266).



x-Dinitro-isophthalsäure $C_8H_4O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ (H 840). Das H 840 beschriebene Präparat von CLAUS, WYNDHAM entsteht auch beim Erhitzen von 5-Nitro-isophthalsäure mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 150 – 180° und ist demnach als 2.5(oder 4.5)-Dinitro-isophthalsäure (Formel XII oder XIII) aufzufassen (CL., W., *J. pr.* [2] 38 [1888], 316). Eine x-Dinitro-isophthalsäure (F: 215° ; schwer löslich oder unlöslich in Äther), die MAILHE (*C. r.* 173, 161; *Bl.* [4] 29, 714) durch Behandlung von 3-Äthyl-toluol mit Salpeterschwefelsäure erhielt, war vielleicht ein Gemisch von 2.4- und 4.6-Dinitro-isophthalsäure¹⁾.

2.4.6-Trinitro-isophthalsäure $C_8H_3O_9N_3$, Formel XIV. *B.* Durch Oxydation von 2.4.6-Trinitro-m-xylol mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure bei 80 – 90° (GIUA, *G.* 52 I, 186). — Krystalle (aus Wasser). F: 196 – 197° . — Gibt beim Kochen mit Wasser 1.3.5-Trinitro-benzol. — Silbersalz. Gelbes Krystallpulver. Explodiert beim Erhitzen.

3. Benzol-dicarbonsäure - (1.4), Terephthalsäure $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (H 841; E I 373). Die von „Terephthalsäure“ abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf p-Phenyl-bis-magnesiumjodid in Äther oder Äther + Benzol (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* 183, 297). Beim Kochen von Kalium-4-chlor-benzoat oder Kalium-4-brom-benzoat mit Kaliumcyanid-Lösung und etwas Kupfer(I)-cyanid in Wasserstoff-Atmosphäre unter Ultraviolett-Bestrahlung (ROSEN-MUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* 56, 1955). Bei 18-stdg. Kochen von p-Menthen-(3) mit Braunstein und ca. 43%iger Schwefelsäure (RUZICKA, RUDOLPH, *Helv.* 10, 919). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Xylol mit Luft in Gegenwart von 2.5n-Sodalösung in einem Stahlautoklaven auf 210 – 250° (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 319, 329; *C.* 1921 I, 537; F. FISCHER, D.R.P. 364442; *C.* 1923 II, 911; *Frdl.* 14, 440). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Cymol mit Luft in Gegenwart von 2.5n-Sodalösung in einem Stahlautoklaven auf 210° (SCHR., *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 319, 329, 332; *C.* 1921 I, 537) und bei der elektrolytischen Oxydation von p-Cymol an einer Bleidioxid-Anode mit Diaphragma in 1 n-Schwefelsäure bei 90° (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 285). Zur Bildung bei der elektrolytischen Oxydation von p-Toluylsäure in alkal. Lösung (H 842) vgl. ALLMAND, PUTTICK, *Trans. Faraday Soc.* 23, 641; *C.* 1928 I, 805. Geringe Mengen Terephthalsäure entstehen auch bei der elektrolytischen Oxydation von p-Toluylsäure an einer Bleidioxid-Anode in Aceton + 1 n-Schwefelsäure unter Kühlung (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 934). Beim Kochen von 4-Trichlormethyl-benzoesäure mit alkoh. Kalilauge (BÖSEKEN, GELISSEN, *R.* 43, 869) oder von 4-Trichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214). Über Bildung bei längerer Einw. von Luft auf Fichtenharz in Gegenwart von Kalk vgl. v. LIPPMAN, *B.* 60, 163. Geringe Mengen Terephthalsäure entstehen bei längerem Erhitzen von Steinkohle mit Sauerstoff und 2.5n-Sodalösung auf 250° unter Druck (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 291; *C.* 1922 IV, 1065) sowie bei analoger Behandlung von Braunkohle und nachfolgendem Erhitzen der erhaltenen alkalischen Lösung auf 400° unter Druck (F., SCH., T., *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 321; *C.* 1922 IV, 1066).



Darst. Durch aufeinanderfolgende Oxydation von 4-Methyl-acetophenon mit siedender verdünnter Salpetersäure und mit Permanganat in siedender verdünnter Natronlauge; Ausbeute 84–88% (KOELSCH, *Org. Synth.* 26 [1946], 95). Darstellung durch Oxydation von Rohxylol mit alkal. Permanganat-Lösung und Trennung von nebenher entstandener Isophthalsäure mit Hilfe der Bariumsalze: SMITH, *Am. Soc.* 43, 1920. Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 46.

¹⁾ 4.6-Dinitro-isophthalsäure (F: 234 – 235° [Zors.]) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von RUGGLI, SCHMID, *Helv.* 18 [1935], 249 beschrieben.

Lumineszenz bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* 1927, 126. 1 Liter wäBr. Methanol von 50 Vol.-% löst bei 16° $5,59 \times 10^{-4}$ Mol Terephthalsäure (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 47). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖSEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* 20 [1911/12], 565. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Terephthalsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, WULFF, *B.* 55, 595; T., RAGOSS, *B.* 56, 659). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 in Wasser bei 16°: ca. $1,5 \times 10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt) (K., W., *Helv.* 11, 48). Dissoziationskonstanten der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei 16°: K., W.

Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEW, *Ж.* 61, 657; *C.* 1931 II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin-oxyd in Eisessig bei 16° wenig cis- und trans-Hexahydroterephthalsäure; bei 100° wird unter sonst gleichen Bedingungen kein Wasserstoff aufgenommen (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 61). Bei der Reduktion von terephthalsaurem Natrium mit reinstem, ca. 0,5%igem Natrium-amalgam (vgl. H 843) in Wasser, die bei p_H 12—15 verläuft, bildet sich hauptsächlich nicht näher charakterisierte Δ^2 -Tetrahydroterephthalsäure neben wenig $\Delta^{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure; hält man das p_H der Lösung durch Zusatz von Puffern wie Dinatriumphosphat oder Glykokoll + Natronlauge auf 9—9,8, so erhält man außerdem bis zu 50% der Theorie an p-Toluy-lsäure (WILLSTÄTTER, SEITZ, BUMM, *B.* 61, 872, 874, 883). Einw. von Jod auf das Silber-salz bei 200°: WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 75. Beim Kochen von Terephthalsäure mit Quecksilber(II)-acetat in essigsaurer Lösung erhält man Anhydro-[2-hydroxymercuri-terephthal-säure] $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ Hg \end{smallmatrix} \cdot O$ (Syst. Nr. 2354) und andere Produkte (WHITMORE, ISENHOUR, *Am. Soc.* 51, 2786). Beim Erhitzen von terephthalsaurem Natrium mit Wasser in einem kupfernen Autoklaven auf 450° bildet sich vorwiegend Benzol (SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 97; *C.* 1924 I, 2424).

Mikrochemischer Nachweis als Thallium(I)-salz: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 392. Der Nachweis von Terephthalsäure erfolgt am besten durch Überführung in den Dimethylester (GILMAN, BEABER, JONES, *R.* 48, 599 Anm. 10). Eine ca. 2%ige Lösung von Terephthalsäure gibt mit einigen Kubikzentimetern 4%iger Kupfersulfat-Lösung, der unmittelbar vor Ausführung der Reaktion wenig Pyridin zugesetzt wurde, sofort einen blauen Niederschlag; die Reaktion tritt noch bei Anwendung von 2 mg Terephthalsäure ein und läßt sich zur Unterscheidung von Phthalsäure verwenden (RIPAN, *Bulet. Cluj* 3 [1926], 308; *Chem. Abstr.* 21 [1927], 3858).

Die Löslichkeit des Ammoniumsalzes in Wasser wird durch Ammoniak erniedrigt (WEITZ, *Z. El. Ch.* 31, 546). — Elektrische Leitfähigkeit des neutralen Natriumsalzes in Wasser bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 130.

Funktionelle Derivate der Terephthalsäure.

Terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 843; E I 374). *B.* Aus Terephthalsäure-diäthylester durch Einw. von Kaliummethylat-Lösung (vgl. E I 374) (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 951). — F: 140,5—141° (korr.) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] 3, 369). Dipolmoment: 2,2 D (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* 29 [1928], 684; ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 424; WEISS, Wl.). — Liefert bei der Umsetzung mit Äthylmagne-siumjodid in Äther 1,4-Di-[penten-(2)-yl-(3)]-benzol (E II 5, 426) (BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 429; *C.* 1925 I, 62). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{10}H_{10}O_4 + SnCl_4$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). Erweicht beim Erhitzen und ist bei 137° geschmolzen (HIEBER, *A.* 439, 127). Bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Chloroform.

Terephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 844; E I 374). *B.* Aus Terephthalsäure-dimethylester durch Einw. von Kaliumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 951). — D₂₀²⁵: 1,0884 (v. AUWERS, HARRIS, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). n_D^{25} : 1,4902; $n_D^{25,56}$: 1,4949; n_D^{55} : 1,5065 (v. AU., HA.). Dipolmoment: 2,3 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 424). — Liefert bei 70-stdg. Erhitzen mit Queck-silber(II)-acetat und wenig Eisessig auf 117° und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf Anhydro-[2-hydroxymercuri-terephthalsäure] (Syst. Nr. 2354) (WHITMORE, ISENHOUR, *Am. Soc.* 51, 2786). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{12}H_{14}O_4 + SnCl_4$. Nadeln (aus Tetrachlor-kohlenstoff). F: 65° (HIEBER, *A.* 439, 127). Raucht stark an der Luft. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln außer Chloroform. — Verbindung mit Antimon(V)-chlorid $C_{12}H_{14}O_4 + 2SbCl_5$. Etwas hygroskopisches Krystallpulver (aus Chloroform). Schwer löslich in Chloroform (HIE.).

Saurer Terephthalsäureester des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols, Terephthal-säure-mono-[d-octyl-(2)-ester] $C_{18}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Man emulgiert Terephthalsäure-di-[d-octyl-(2)-ester] mit 50%iger Kalilauge und d-Octanol-(2) und erwärmt nach 2 Tagen auf dem Wasserbad, bis das Gemisch nahezu neutral ist (RULE,

Mitarb., *Soc.* 1928, 183). — Tafeln (aus Ligroin). F: 95—96°. $[\alpha]_D^{18-20}$: +45,2° (Aceton; c = 5), +42,8° (Benzol; c = 4 und Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion in Alkohol, Aceton und Benzol bei 18—20°: R., Mitarb., *Soc.* 1928, 183, 185. Leicht löslich in Ligroin, sehr leicht in Äther (R., Mitarb.). — Natriumsalz. Rotationsdispersion in Wasser und Alkohol bei 15° bis 17°: R., MILES, MAC GILLIVRAY, *Soc.* 1929, 2281. Sehr schwer löslich in Alkohol (R., M., MAC G.).

Neutraler Terephthalsäureester des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols, Terephthalsäure-di-[d-octyl-(2)-ester] $C_{24}H_{38}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3]_2$. B. Beim Erhitzen von Terephthalsäure-dichlorid mit d-Octanol-(2) und Pyridin auf 120° (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 182). — Zersetzt sich beim Destillieren.

Terephthalsäure-dichlorid, Terephthalylchlorid $C_6H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ (H 844; E I 376). F: 82° (korr.); Kp: 263—266° (BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 423; C. 1925 I, 61). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kieselgur und geschwefeltem Chinolin in siedendem Xylol Terephthalaldehyd (ROSENMUND, ZETSCHE, B. 54, 2890). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 198—215° bildet sich Terephthalsäure-bis-methylanilid (Syst. Nr. 1618); bei Gegenwart von Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid erhält man bei 100° Terephthalgrün (Syst. Nr. 1869); reagiert analog mit Diäthylanilin (B., N.). Beim Erhitzen mit dem Zinksalz des 2-Amino-thiophenols auf 100° entsteht 2,2'-p-Phenylen-di-benzthiazol (Syst. Nr. 4634) (B., STULL, *Am. Soc.* 48, 252). Gibt beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei gewöhnlicher Temperatur 1,4-Dibenzoyl-benzol (B., N., *Pr. nation. Acad. USA.* 10, 430; C. 1925 I, 62). Bei der Umsetzung mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei -10° erhält man 1,4-Di-o-toluy-benzol und 4-o-Toluy-benzoesäure (CLAR, JOHN, HAWRAN, B. 62, 940, 944).

Terephthalsäure-bis-diäthylamid, N,N,N',N'-Tetraäthyl-terephthalamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. B. Aus Terephthalylchlorid und Diäthylamin in Äther unter Kühlung (MAXIM, A. ch. [10] 9, 66). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 4-Propionyl-benzoesäure-diäthylamid und 1,4-Dipropionyl-benzol (M., C. r. 184, 689; A. ch. [10] 9, 97). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid (M., C. r. 184, 691; A. ch. [10] 9, 101).

Terephthalsäure-mononitril, 4-Cyan-benzoesäure $C_6H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 845). B. Neben überwiegenden Mengen 4-Cyan-benzaldehyd beim Erhitzen von 4-Cyan-benzylchlorid mit wäbr. Kupfer(II)-nitrat-Lösung im Rohr auf 105—110° (FICHTER, LAPIN, *Helv.* 12, 993, 994). Neben geringeren Mengen Terephthalsäure bei der elektrolytischen Oxydation von p-Tolunitril an einer Bleidioxid-Anode in Aceton + 2 n-Schwefelsäure unter Kühlung (F., GRISARD, *Helv.* 4, 933). — Darstellung durch Umsetzung von diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (vgl. H 845): VALBY, LUCAS, *Am. Soc.* 51, 2719. — F: 218,5° bis 219° (korr.) (V., LU.). 100 g Wasser lösen bei 20° ca. 0,12 g, bei 100° ca. 4 g (V., LU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (V., LU.). — $KC_6H_4O_2N + 2,5 H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (F., LA., *Helv.* 12, 994). Wird an einer Platinanode in Kaliumcarbonat-Lösung unter Bildung einer Persäure (?) oxydiert.

Terephthalsäure-amid-nitril, 4-Cyan-benzamid $C_6H_5ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (E I 376). B. Beim Kochen von 4-Cyan-benzamidin-benzolsulfonat (E I 11, 10) mit Magnesiumhydroxyd und Wasser (ROUILLER, *Am.* 47 [1912], 495; C. 1912 II, 1444). — Nadeln. F: 223°.

Terephthalsäure-dinitril, Terephthalonitril, 1,4-Dicyan-benzol $C_6H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$ (H 846; E I 376). B. In geringer Menge bei der Destillation von terephthalsaurem Blei mit Bleirhodanid (PFEIFFER, KOLBACH, HAACK, A. 460, 144). Aus 4-Amino-benzonitril nach SANDMEYER (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* 1927, 443). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 80° Chinon und nicht näher beschriebenes Nitroterephthalsäure-dinitril, das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Aminoterephthalsäure-dinitril übergeht (D., G., HU.). Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis entstehen geringe Mengen 1,4-Diacetyl-benzol (FR., K., HA.).

4-Carboxy-benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5O_2NCl = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot OH$. B. Beim Behandeln von Terephthalaldehydsäure-oxim mit Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINOLDT, A. 451, 177). — Nicht rein erhalten. Krystalle. F: 198—199° (Zers.). Fast unlöslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Methanol, Alkohol und Aceton.

4-Cyan-benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5ON_2Cl = NC \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot OH$. B. Beim Behandeln von 4-Cyan-benzaldoxim mit Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINOLDT, A. 451, 177). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt mit Eisenchlorid eine starke violette Färbung.

Terephthaldihydroximsäurechlorid $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CCl:N \cdot OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Terephthalaldehyd-dioxim mit Nitrosylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (RHEIN-BOLDT, A. 451, 174). — Blättchen (aus Chloroform). F: 188° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin, sehr schwer in Chloroform.

Substitutionsprodukte der Terephthalsäure.

Chlorterephthalsäure $C_6H_5O_4Cl = C_6H_4Cl(CO_2H)_2$ (H 847). *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-p-toluylsäure oder 3-Chlor-p-toluylsäure mit Permanganat (v. AUWERS, HARRIS, Ph. Ch. [A] 143, 18).

Chlorterephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_4Cl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. $D_4^{16.7}$: 1,2202 (v. AUWERS, HARRIS, Ph. Ch. [A] 143, 18). $n_D^{16.7}$: 1,5166; $n_D^{16.7,50}$: 1,5213; $n_D^{16.7}$: 1,5331; $n_D^{16.7}$: 1,5439.

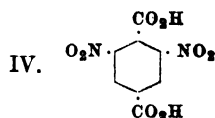
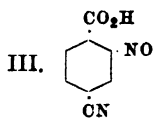
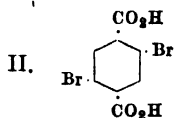
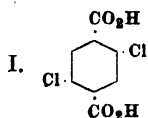
2,5-Dichlor-terephthalsäure $C_6H_4O_4Cl_2$, Formel I (H 847). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 2,5-Dichlor-p-cymol mit Salpetersäure (H 847) vgl. WHEELER, GILES, Am. Soc. 44, 2611. Entsteht in analoger Weise auch aus 2,5-Dichlor-p-xytol (WH., MORSE, Am. Soc. 46, 2574). — F: 305° (WH., G.; WH., M.).

Bromterephthalsäure $C_6H_5O_4Br = C_6H_4Br(CO_2H)_2$ (H 848). *B.* Beim Behandeln von Anhydro-hydroxymercureterephthalsäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown Hg \end{smallmatrix} O$ (Syst. Nr. 2354) mit Brom in Natriumbromid-Lösung (WHITMORE, ISENHOUR, Am. Soc. 51, 2787). — F: 299°.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_4Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. $L_4^{12.5}$: 1,4029 (v. AUWERS, HARRIS, Ph. Ch. [A] 143, 18). $n_D^{12.5}$: 1,5328; $n_D^{12.5,50}$: 1,5378; $n_D^{12.5}$: 1,5503; $n_D^{12.5}$: 1,5616.

2,5-Dibrom-terephthalsäure $C_6H_4O_4Br_2$, Formel II (H 849). *B.* Beim Erhitzen von 2,5-Dibrom-p-xytol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf mehr als 300° (WHEELER, CONSTABLE, Am. Soc. 45, 2000). — F: 313° (unkorr.) (WH., Co.). — Liefert beim Kochen mit Phenol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver 2,5-Diphenoxy-terephthalsäure (Syst. Nr. 1163) (ECKERT, SEIDEL, J. pr. [2] 102, 359). Beim Kochen mit Anilin in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Kupfer(I)-chlorid bilden sich geringe Mengen 5-Brom-2-anilino-terephthalsäure (Syst. Nr. 1908) neben dunkel gefärbten, in Alkalien unlöslichen Produkten (LESNIANSKI, CZERSKI, Roczniki Chem. 6, 891, 892; C. 1927 I, 3006).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Br_2 = C_6H_4Br_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 850). F: 125° (WHEELER, CONSTABLE, Am. Soc. 45, 2000).



2-Nitroso-terephthalsäure-4-nitril, 2-Nitroso-4-cyan-benzoesäure $C_6H_4O_2N_2$, Formel III. *B.* Beim Bestrahen einer Lösung von 2-Nitro-4-cyan-benzaldehyd in Benzol mit Sonnenlicht (REICH, LENZ, Helv. 3, 149). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwärzt sich gegen 210°; F: 250° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Phenol dunkelgrün.

Nitroterephthalsäure $C_6H_5O_6N = O_2N \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$ (H 851; E I 377). *B. und Darst.* Bei der Oxydation von 3-Nitro-4-methyl-benzylchlorid mit Permanganat (STEPHEN, SHORT, GLADDING, Soc. 117, 525). Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei der Oxydation von 3-Nitro-p-toluylsäure mit Permanganat in siedender 5%iger Natronlauge (SODERMAN, JOHNSON, Am. Soc. 47, 1393). — F: 268° (So., J.).

Nitroterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 852; E I 377). BOGERT, NISSON (Pr. nation. Acad. USA. 10, 430; C. 1925 I, 62) geben für ein durch Nitrierung von Terephthalsäure-dimethylester (vgl. E I 377) erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt 96° (korr.) an.

Nitroterephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Nitroterephthalsäure-dichlorid und Alkohol (SODERMAN, JOHNSON, Am. Soc. 47, 1395). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser.

Nitroterephthalsäure-bis-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{30}H_{31}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2)_2$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht bei der Umsetzung von Nitroterephthalsäure-dichlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in absol. Äther (SODERMAN, JOHNSON, Am. Soc. 47, 1394). — Öl. — $C_{30}H_{31}O_6N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Sehr leicht löslich in Aceton und kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Verdünnte wäßrige Lösungen fluorescieren blau.

Nitroterephthalsäure-dichlorid $C_6H_4O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_3(COCl)_2$ (H 852). *B.* Beim Erhitzen von Nitroterephthalsäure mit Phosphorpentachlorid auf 100° (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1393). — *Blaßge* bes. Öl. K_p : 174° .

2,6-Dinitro-terephthalsäure $C_6H_4O_4N_2$, Formel IV (H 853). *B.* Beim Erhitzen von 2,6-Dinitro-p-cymol mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) im Rohr auf 130° (WHEELER, HARRIS, *Am. Soc.* 49, 497). — F: 255° (Zers.). [MATERNE]

2. Dicarbonsäuren $C_6H_5O_4$.

1. **Phenylmalonsäure** $C_6H_5O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 854; E I 378). F: $151,5^\circ$ (Zers.) (SCHEIBLER, *B.* 58, 1207). — Kinetik der Kohlendioxyd-Abspaltung in wäßr. Lösung bei 40° bis 76° : BERNOULLI, JAKUBOWICZ, *Helv.* 4, 1024; J., *Z. anorg. Ch.* 121, 123. Gibt mit äquimolekularen Mengen 33%iger Formaldehyd-Lösung und Ammoniak β -Amino- α -phenyl-propionsäure und reagiert analog mit Formaldehyd und Dimethylamin unter Bildung von β -Dimethylamino- α -phenyl-propionsäure (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3499, 3500). Bei Anwendung von Ammoniumchlorid statt Ammoniak erhält man β , β' -Imino-bis-[α -phenyl-propionsäure] (M., G.).

Dimethylester $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (E I 378). *B.* Zur Bildung durch thermische Zersetzung von Phenyloxallessigsäure-dimethylester (RISING, STIEGLITZ, *Am. Soc.* 40, 728) vgl. SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1303. Kann durch Umsetzung mit Natrium und Acetylchlorid und Zersetzen des entstandenen Phenyl-acetyl-malonsäure-dimethylesters mit Sodalösung in sehr reiner Form erhalten werden (VOORHEES, SKINNER, *Am. Soc.* 47, 1126). — F: 49° ; K_{p13} : 145 – 157° (S.). — Gibt mit Brom in Chloroform bei Gegenwart von wenig Jod Phenylbrom-malonsäure-dimethylester (S. 66) (CAROTHERS, *Am. Soc.* 48, 3196). Liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad Dimethylcarbonat und α , α' -Diphenyl-glutarsäure-dimethylester (S. 669); bei einem Versuch entstanden außerdem geringe Mengen einer kristallinen Substanz vom Schmelzpunkt 53 – 55° (S.).

Diäthylester, Phenylmalonester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 854; E I 378). *B.* Entsteht in guter Ausbeute beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme Lösung von Phenylcyanessigsäure-äthylester in wasserhaltigem Alkohol (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2760). Neben anderen Produkten bei allmählicher Einw. von Phenyllessigsäure-äthylester auf Kaliumpulver in siedendem absolutem Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Chlorameisensäure-äthylester bei Zimmertemperatur (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1203; vgl. ADICKES, MEISTER, *B.* 68 [1935], 2195, 2204). — *Darst.* Zu einer Lösung von 23 g Natrium in 500 cm^3 über Natrium destilliertem Alkohol gibt man bei 60° unter starkem Rühren rasch 146 g Oxalsäure-diäthylester, der durch Schütteln mit wasserfreiem Kaliumcarbonat und Destillieren unter vermindertem Druck gereinigt ist, und 175 g ebenso behandelten Phenyl-lessigsäure-äthylester, zersetzt das auskristallisierte Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure und erhitzt den entstandenen Phenyloxallessigsäure-äthylester bei etwa 15 mm im Metallbad auf 175° bis zur Beendigung der Kohlenoxyd-Entwicklung; Ausbeute 80–85% (LEVENE, MEYER, *Org. Synth.* 16 [1936], 33; Coll. Vol. II [1943], 288). — K_{p13} : 168° (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2761); K_p : 151° ; K_p : 140° ; $K_{p1-1,5}$: 135° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613). L_p° : 1.0940; L_p° : 1.0970 (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1203). n_D^{20} : 1.4937; n_D^{25} : 1.4977; n_D^{30} : 1.5073 (SCH., M., B.).

Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1203; ADICKES, MEISTER, *B.* 68 [1935], 2204) und Brom in Tetrachlorkohlentstoff (SCH., M., B.). Liefert bei Einw. von überschüssiger alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur Phenyl-lessigsäure-äthylester und das Kaliumsalz des Kohlensäuremono-äthylesters (SCH., M., B.). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,49) bei -15° bis -10° und nachfolgenden Oxydation mit Permanganat 47% 4-Nitro-benzoesäure und ca. 20% 3-Nitro-benzoesäure (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 835). Zum Verhalten bei der Nitrierung vgl. a. FL., H., *Soc.* 1928, 1614. Gibt beim Erhitzen mit Methylenjodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad α , α' -Diphenyl-glutarsäure-diäthylester (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1304). Zersetzt sich bei der Einw. von Diazoessigester in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von Phenyl-lessigsäure; bei einem Versuch wurden geringe Mengen 4-Oxy-3-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3690) erhalten (BERTHO, NÜSSEL, *A.* 457, 292). Liefert beim Erhitzen mit Anilin 2,4-Dioxy-3-phenyl-chinolin (Syst. Nr. 3141); reagiert analog mit o-Toluidin und α -Naphthylamin (BAUMGARTEN, KÄRCEL, *B.* 60, 837). Beim Erhitzen mit Methylanilin entsteht 1-Methyl-2,4-dioxy-3-phenyl-tetrahydrochinolin (Syst. Nr. 3225) (BAU., K.).

Diamid, Phenylmalonamid $C_7H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Phenylmalonsäure-dimethylester in Alkohol (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1566). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233° . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

Äthylester-nitril, Phenylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 854; E I 378). *B.* Durch Kondensation von Phenylacetonitril mit Diäthylcarbonat in

Gegenwart von Natriumamid in Äther (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2760). — Kp_{10} : 165° ; Kp_7 : 145° (N., C.); Kp_8 : 142 – 143° (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1303); Kp_1 : 125 – 126° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2237). D_4^{20} : 1,091 (N., C.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung in wasserhaltigem Alkohol entsteht Phenylmalonsäure-diäthylester (N., C.). Liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad α,α' -Diphenyl-glutarsäure-dinitril (S. 669) (S.). Verhalten bei der Nitrierung: FL., H.

Phenylmalonsäure-dinitril $C_6H_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN)_2$ (H 854). B. Neben N.N-Dimethylphenacetamidin bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Dimethylcyanamid in Äther (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belg.* [5] 12, 539; C. 1927 I, 888). — F: 71° (V.), 70 – 71° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2237). Sehr schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar (V.). — Verhalten bei der Nitrierung: FL., H., *Soc.* 1928, 2239.

Verbindung mit N.N-Dimethylphenacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 + C_6H_5N_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 120 – 121° (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belg.* [5] 12, 539; C. 1927 I, 888). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Phenylmalonsäure-dinitril, beim Kochen mit Natronlauge Phenylacetamid und Dimethylamin.

Phenylchloromalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Phenylmalonsäure-diäthylester und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613). — Leicht bewegliches Öl. $Kp_{1,5-2}$: 143 – 144° . — Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) und Acetanhydrid: FL., H.

Phenylbrommalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus Phenylmalonsäure-dimethylester und Brom in Chloroform bei Gegenwart von wenig Jod (CAROTHEERS, *Am. Soc.* 48, 3196). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: $45,5$ – $46,5^\circ$. Kp_3 : 170° bis 174° . — Reagiert in der Kälte nur langsam mit Silbernitrat in Acetonitril und (unter geringer Zersetzung) mit Kaliumrhodanid in Aceton. Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung entsteht O-Methyl-dl-mandelsäure-methylester (Syst. Nr. 1071).

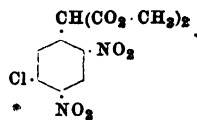
Phenylbrommalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4Br = C_6H_5 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 855; E I 378). $Kp_{0,8}$: 141 – 142° (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* 97 [1910], 135); Kp_2 : 135 – 136° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 483), 156 – 157° (FL., H., *Soc.* 1928, 1613)¹⁾. — Reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit Kaliumjodid-Lösung oder Ammoniak (FL., H., *Soc.* 1928, 483). Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52): FL., H., *Soc.* 1928, 1613. Über Einw. von Anilin bei 95° vgl. FL., H., *Soc.* 1928, 483.

[4-Nitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Cyanessigester und 4-Chlor-1-nitro-benzol in siedender Natriumäthylat-Lösung (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 48). — Braunes Öl. — Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure 4-Nitro-benzoesäure (F., F., *Soc.* 1928, 1080). Bei der Einw. von Chromtrioxyd in siedendem Eisessig von Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad oder von 20%iger Salpetersäure bei 100° erfolgt Dehydrierung zu α,α' -Bis-[4-nitro-phenyl]- α,α' -dicyan-bernsteinsäure-diäthylester, der auch beim Erhitzen des Silbersalzes mit äther. Jodlösung entsteht (F., F., *Soc.* 1927, 49; 1928, 1080). Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Nitro-phenylacetanitril, beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Nitro-phenylessigsäure (F., F., *Soc.* 1927, 48). — $NaC_{11}H_9O_4N_2$ (F., F., *Soc.* 1927, 48).

[2.4-Dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_8O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Cyanessigsäure-äthylester und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedender Natriumäthylat-Lösung (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 47). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 66° . Löst sich in Alkohol mit roter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Chromtrioxyd in Eisessig, mit konz. Salpetersäure oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-äthylester (F., F., *Soc.* 1927, 49; 1928, 1080). Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit einer äther. Lösung von überschüssigem Brom [2.4-Dinitro-phenyl]-bromcyanessigsäure-äthylester; reagiert analog mit Chlor (F., F., *Soc.* 1927, 49). Bei 2–3 stdg. Kochen von 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäure-äthylester mit verd. Salzsäure entsteht 2.4-Dinitro-phenylacetanitril, bei Anwendung von konz. Salzsäure 2.4-Dinitro-phenylessigsäure (F., F., *Soc.* 1927, 48). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester (S. 630) (F., F., *Soc.* 1927, 48). Das Silbersalz liefert beim Kochen mit Alkohol, mit alkoh. Jodlösung oder bei der Kondensation mit [2.4-Dinitro-phenyl]-chlorcyanessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol α,α' -Bis-[2.4-dinitro-phenyl]- α,α' -dicyan-bernsteinsäure-diäthylester (S. 733) (F., F., *Soc.* 1928, 1079). — $NaC_{11}H_6O_6N_3$. Rotes, explosives Pulver (F., F., *Soc.* 1927, 48). — Silbersalz. Rot (F., F., *Soc.* 1927, 48).

¹⁾ Aus den Siedepunkten in H 855 schätzt man Kp_2 : 145° ; $Kp_{0,8}$: 123° (BEILSTEIN-Redaktion).

[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_9O_6N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Natrium-malonsäure-dimethylester (BORSCHKE, TRAUTNER, *A.* 447, 12). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). *F.*: 70,5—71,5°.



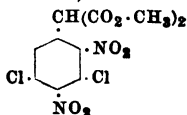
[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_6N_2Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_3Cl \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 378). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol [4.6-Dinitro-3-hydrazino-phenyl]-malonsäure-diäthylester (Syst. Nr. 2080) (BORSCHKE, *B.* 54, 678).

[2.4 - Dinitro - phenyl] - chlormalonsäure - äthylester - amid $C_{11}H_{10}O_7N_4Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-chlorcyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1078). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 121°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine purpurrote Färbung.

[2.4 - Dinitro - phenyl] - chlorcyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_9O_6N_3Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CCl(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1078. — *B.* Durch Einleiten von Chlor in die wäBr. Lösung von [2.4-Dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester (F., F., *Soc.* 1927, 50). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 101° (F., F., *Soc.* 1927, 50). — Gibt beim Erwärmen einer äther. Lösung mit 0,5 n-Natronlauge auf 40—50°, Ansäuern mit Schwefelsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit Chromtrioxyd in Eisessig 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-äthylester (Syst. Nr. 1289) (F., F., *Soc.* 1928, 1079). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° [2.4-Dinitro-phenyl]-chloracetamid (S. 315) (F., F., *Soc.* 1928, 1079).

[x - Chlor - x - dinitro - phenyl] - malonsäure - dimethylester $C_{11}H_8O_6N_2Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 36-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natrium-malonsäuredimethylester in Äther, neben [3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenyl]-malonsäuredimethylester (s. u.) (BORSCHKE, TRAUTNER, *A.* 447, 11). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). *F.*: 105°.

[3.5 - Dichlor - 2.4 - dinitro - phenyl] - malonsäure - dimethylester $C_{11}H_6O_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 132° (BORSCHKE, TRAUTNER, *A.* 447, 11). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenylessigsäure (S. 315).



[2.4-Dinitro-phenyl]-brommalonsäure-äthylester-amid $C_{11}H_{10}O_7N_4Br$ = $^{2.4}(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-bromcyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 50; 1928, 1079). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 157°.

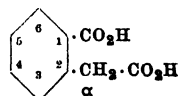
[2.4-Dinitro-phenyl]-bromcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_9O_6N_3Br$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CBr(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1078. — *B.* Aus dem Natriumsalz des [2.4-Dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylesters und überschüssigem Brom in siedendem Äther (F., F., *Soc.* 1927, 49). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 98° (F., F., *Soc.* 1927, 49). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 80° sowie beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig [2.4-Dinitro-phenyl]-brommalonsäure-äthylester-amid (s. o.) (F., F., *Soc.* 1927, 50; 1928, 1078); beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° erhält man [2.4-Dinitro-phenyl]-bromacetamid (S. 315) (F., F., *Soc.* 1928, 1079).

[2.4.6 - Trinitro - phenyl] - malonsäure - äthylester - nitril, Pikrylcyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_8O_6N_4$ = $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester und Pikrylchlorid in siedender Natriumäthylat-Lösung (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 48). — Blaß-rosa Nadeln (aus Alkohol-Ligroin). *F.*: 95°. Löslich in Wasser mit roter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Natronlauge Pikryl-chloreycanessigsäure-äthylester (s. u.) (F., F., *Soc.* 1928, 1080).

Pikryl - chlorcyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_7O_6N_4Cl$ = $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot CCl(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Pikrylcyanessigsäure-äthylester mit Chlor in Natronlauge (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1080). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 118°.

2. 2-Carboxy-phenylessigsäure, Homophthalsäure $C_8H_6O_4$, s.

nebenstehende Formel (H 857; E I 379). Für die von Homophthalsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Beim Kochen von Hydrindon-(1) mit verd. Chromschwefelsäure (INGOLD, PRIGGOTT, *Soc.* 123, 1497). Durch Erwärmen von [2-Carboxy-phenyl]-malonsäure-diäthylester (S. 713) mit 2 n-Natronlauge (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1871). — *Darst.* Man erhitzt gleiche Mengen Homophthalsäure-2-nitril und 50%ige Schwefelsäure 10—12 Stdn. auf dem Wasserbad (PRICE, *Org. Synth.* 22 [1942], 61). Abtrennung aus Gemischen mit Phthalsäure durch Überführung in das Kupfersalz: POOLE, *Soc.* 1928, 1378. — *F.*: 179—180° (WINDAUS, HÜCKEL, REVEREY, *B.* 56, 93). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Homophthalsäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten



(TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). — Homophthalsäure liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig ein Gemisch von cis- und trans-Hexahydrohomophthalsäure (S. 527) (W., H., R.). Gibt beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur 5-Nitro-homophthalsäure (s. u.) (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1497). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbad (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 861) oder mit 2,2 Mol Phosphor-pentachlorid und Phosphor-oxychlorid auf 140—150° 3-Chlor-isocumarin (Syst. Nr. 2464) (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1928, 1618); bei 8-stdg. Erhitzen mit 4 Mol Phosphor-pentachlorid und Phosphor-oxychlorid auf 140—150° entsteht 3.3.4.4-Tetrachlor-3.4-dihydro-isocumarin (Syst. Nr. 2463) (D., P.). Liefert beim Erhitzen mit β -Phenäthylamin auf 180° N- β -Phenäthyl-homophthalimid (Syst. Nr. 3221) (HAWORTH, PERKIN, PINK, *Soc.* 127, 1715). Reagiert analog mit Homopiperonylamin (H., PE., PI.).

Kupfersalz $CuC_6H_4O_4$. Grünlichblaue, mikroskopische Krystalle. Löst sich in Wasser bei 25° zu < 0,02%, bei 100° zu < 0,01% (POOLE, *Soc.* 1928, 1378). — cis-Homophthalato-diäthylendiaminkobalt(III)-Salze $[C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \\ \text{CO}_2 \end{smallmatrix} \text{Co en}_2]X$. B. Das Bromid entsteht aus dem entsprechenden Carbonato-Salz (E II 4, 686) und Homophthalsäure in Wasser (DUFF, *Soc.* 119, 1986). — Rhodanid $[C_{13}H_{22}O_4N_4Co]CNS + H_2O$. Purpurfarbene Tafeln (aus Wasser) (D.). — Saures Homophthalat $[C_{13}H_{22}O_4N_4Co]C_6H_7O_4$. Rosa Nadeln. Löslich in Wasser (D.).

2-Carboxy-phenylelessigsäure-äthylester, Homophthalsäure-2-äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 858). B. Durch Kochen von 2-Brom-benzoessäure und Aceton-dicarbon-säure-diäthylester oder besser Acetessigester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung in Gegenwart von Kupferbronze (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1872).

Homophthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 858; E I 379). B. Beim Kochen von ω -Brom-o-toluylsäure-äthylester mit Kaliumcyanid in Alkohol, Sättigen mit Chlorwasserstoff und weiteren Kochen (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2208). — K_{p33} : 176°; K_p : 293° (unter geringer Zersetzung).

2-Carboxy-phenylacetamid, Homophthalsäure-2-amid $C_9H_9O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 859). B. Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von 2-Carboxy-phenylacetonitril in 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (HAWORTH, PINK, *Soc.* 127, 1370). Bei 3-tägiger Einw. von verd. Kalilauge auf Homophthalimid (GABRIEL, POSNER, *B.* 27 [1894], 2504). — F: 186° (H., Pr.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° Homophthalimid (H., Pr.).

2-Carboxy-phenylacetonitril, Homophthalsäure-2-nitril, 2-Carboxy-benzylcyanid $C_9H_7O_2N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 859). B. Beim Behandeln von 3-Chlor-isocumarin mit trockenem Ammoniak in Benzol an der Luft (DAVIES, POOLE, *Soc.* 1928, 1619). Aus 2-Oximino-hydrin-don-(1) durch Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in Äther (HAWORTH, PINK, *Soc.* 127, 1369) oder durch Erwärmen mit Benzolsulfochlorid in 8%iger Natronlauge auf 80° (EDWARDS, *Soc.* 1926, 817). — *Darst.* Durch Erhitzen von Phthalid und Kaliumcyanid auf 180—190° (vgl. H 859); PRICE, ROGERS, *Org. Synth.* 22 [1942], 30. — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 126° (Zers.) (D., Poo.; H., Pr.; E.). Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur Homophthalsäure-2-amid (H., Pr., *Soc.* 127, 1370).

4-Nitro-2-carboxy-phenylelessigsäure, 5-Nitro-homophthalsäure $O_2N \cdot \text{C}_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (s. nebenstehende Formel¹⁾). B. Beim Aufbewahren von Homophthalsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1497). Beim Erhitzen von 6-Nitro-hydrindon-(1) oder 6-Nitro-1,2-dioxo-hydrinden mit Chromschwefelsäure (I., P.). — Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Kaliumpermanganat in 2n-Sodalösung in 4-Nitro-phthalsäure über.

Dimethylester $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot (CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Beim Erwärmen von 5-Nitro-homophthalsäure mit Phosphor-pentachlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1499). — Tafeln (aus Äther). F: 92,5°.

3. 4-Carboxy-phenylelessigsäure, Homoterephthalsäure $C_8H_6O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Dinitril, 4-Cyan-benzylcyanid $C_8H_6N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 861). Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Piperidin bei 100—110° 4,4-Dicyan-stilben (S. 676) (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 91).

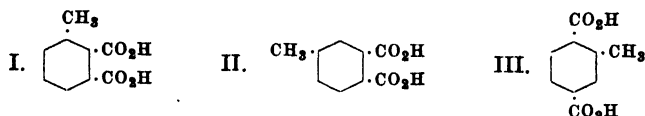
4. 3-Methyl-benzol-dicarbon-säure - (1.2), 3-Methyl-phthalsäure $C_9H_8O_4$, Formel I (H 862; E I 380). B. Bei der Oxydation von Shikizarin (5-Methyl-chinizarin; E II

¹⁾ Nicht identisch mit der H 860 als 4 oder 5-Nitro-homophthalsäure beschriebenen Verbindung.

8, 508) mit Kaliumpermanganat in Aceton (MAJIMA, KURODA, *Acta phytoch.* 1, 63; *C.* 1922 III, 677). — F: 152°. Schwer löslich in Wasser.

5. **4-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4-Methyl-phthalsäure** $C_9H_8O_4$. Formel II (H 862). Nadeln oder Prismen. F: 150,5° (MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2557).

Dinitril, 3,4-Dicyan-toluol $C_9H_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CN)_2$ (H 863). Zur Bildung aus diazotiertem 2-Amino-4-methyl-benzonitril vgl. MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2557.



6. **2-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), Methyl-terephthalsäure** $C_9H_8O_4$. Formel III (H 863). B. Neben 2-Methyl-4-isopropyl-benzoesäure beim Kochen von 2-Methyl-4-isopropyl-benzaldehyd mit verd. Salpetersäure (CHUIT, BOLLE, *Bl.* [4] 35, 204, 205).

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. D_4^{20} : 1,1156; n_D^{20} : 1,5095; n_D^{25} : 1,5143; n_D^{30} : 1,5264 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 18).

3. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. **1-Phenyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Phenylbernsteinsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 865; E I 381). B. Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Natrium-cyanacetat in alkal. Lösung, Behandlung der neutralisierten Lösung des Natriumsalzes der α -Cyan-zimtsäure (S. 639) mit 1,4 Mol Kaliumcyanid und 1 Mol Phenol in Wasser und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit starker Salzsäure (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1704, 1706). In geringer Menge beim Kochen von Zimtsäure-äthylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Verseifen des entstandenen Esters mit Barytwasser (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* 121, 53). Beim Kochen von β -Phenyl- α - β -dicyan-propionsäure-äthylester (S. 714) mit konz. Salzsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 127, 563) oder von 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan (S. 714) mit 20%iger Salzsäure (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2836). Bei der Oxydation von 2-Phenyl-1-cyan-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6) (Syst. Nr. 1319) mit Permanganat in Sodalösung (KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1988). — F: 167° (L., McR.), 166,5—167° (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* 117, 1385). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1082,4 kcal/Mol (HARTMAN, zit. in *Landolt-Börnst.* E I, 874). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Hydrindon-(1)-carbonsäure-(3) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2190). Liefert beim Erhitzen mit Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 135° bis 145° Resorcin-phenylsuccinein (Syst. Nr. 2835) (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 2722). — Wird vom Hund nach subcutaner Injektion zum größten Teil unverändert im Harn ausgeschieden (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* 19, 912).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 866; E I 381). F: 58° KÖHLER, ALLEN, *Am. Soc.* 45, 1988).

2. **2-Phenyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), β -Phenyl-isobernsteinsäure, Benzyl-malonsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 868; E I 381). F: 120° (Zers.) (VOGEL, *Soc.* 1928, 1019). — Kinetik der Kohlendioxyd-Abspaltung in wäßr. Lösung bei 76—110°: BERNOULLI, JAKUBOWICZ, *Helv.* 4, 1025; J., *Z. anorg. Ch.* 121, 117. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bilden sich unter Gasentwicklung geringe Mengen dunkler Zersetzungsprodukte (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2190). Gibt mit Formaldehyd und Ammoniak in kalter wäßriger Lösung je nach den Mengenverhältnissen Aminomethyl-benzyl-malonsäure (Syst. Nr. 1908) oder Imino-bis-[methyl-benzyl-malonsäure] $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2]_2 \cdot NH$ (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3499). Bei der Umsetzung mit Formaldehyd und Methylamin erhält man [Methylaminomethyl]-benzyl-malonsäure; analog verlaufen die Reaktionen mit Formaldehyd und Dimethylamin, Allylamin oder Piperidin (M., G., *B.* 55, 3495—3498). Benzylmalonsäure gibt mit Benzaldehyd und alkoh. Ammoniak anfangs auf dem Wasserbad, später bei 145°, β -Amino- β -phenyl- α -benzyl-propionsäure, eine als β -Phenyl- β -benzyliden-propionsäure angesehene Säure (F: 160—161°) (S. 489), ein als 1-Amino-1.3-diphenyl-propan angesehenes Öl und geringe Mengen Hydrozimtsäure; beim Erhitzen mit Hydrobenzamid in Alkohol auf 100—125° bildet sich β -Amino- β -phenyl- α -benzyl-propionsäure in besserer Ausbeute (RODIONOW, POSTOWSKAJA, *Am. Soc.* 51, 842, 846). Die Reaktion mit Piperonal und Ammoniak verläuft analog der Einw. von Benzaldehyd und Ammoniak (R., P.). Benzylmalonsäure reagiert mit 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung bei 0° unter Bildung von N,N'-Diphenyl-C-benzyl-formazan (Syst. Nr. 2092) (WALKER, *Soc.* 123, 2778). Bei längerer

Einw. von 1,5 Mol salpetriger Säure auf ca. 1 Mol Benzoldiazoniumsalz-Lösung in wäßriger essigsaurer Lösung bildet sich Benzolazo-benzyl-formaldoxim (Syst. Nr. 2092) (W., *Soc.* 127, 1860).

Uranylsalz $UO_2C_{10}H_8O_4$. Hellgelb, amorph. Färbt sich bei 140° dunkler; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bildung eines grünschwarzen Oxyds (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 269). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Benzylmalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 869). *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf Benzylmalonsäure (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2127). Neben wenig 2,3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylester durch Reduktion von Benzylidenmalonsäure-dimethylester mit amalgamiertem Aluminium und Wasser in Äther (BACHÉR, *B.* 61, 545). — K_{p13} : 170—180° (BACHÉR). — Gibt bei Einw. der 10-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° 2-, 3- und 4-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester im Verhältnis 3:1:8,5 (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren) (BAKER, E., *Soc.* 1927, 2129).

Benzylmalonsäure-monoäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 869). Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit wasserfreiem Hydrazin und absol. Alkohol auf dem Wasserbad das Kaliumsalz des Benzylmalonsäure-monohydrazids (s. u.) (CURTIUS, SIEBER, *B.* 55, 1548). Reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin in kalter wäßriger Lösung unter Bildung von α -Benzyl-acrylsäure-äthylester (MANNICH, RITSERT, *B.* 57, 1117).

Benzylmalonsäure-diäthylester, Benzylmalonester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 869; E I 381). Zur Darstellung aus Natriummalonester und Benzylchlorid (H 869; E I 381) vgl. MARVEL, *Org. Synth.* 21 [1941], 99. — K_{p14} : 163° (VOGEL, *Soc.* 1928, 1019). D_4^{20} : 1,0761; D_4^{25} : 1,0750; D_4^{30} : 1,0433; D_4^{35} : 1,0231 (V., *Soc.* 1928, 1019, 2031). Oberflächenspannung bei 20,5°: 35,54, bei 61,2°: 31,39, bei 83,5°: 29,18 dyn/cm (V., *Soc.* 1928, 2031). n_D^{20} : 1,4872 (V., *Soc.* 1928, 1019). — Bei der Einw. von Chlordimethyläther auf die Natriumverbindung in Äther entsteht Methoxymethyl-benzylmalonsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1143) (SIMONSEN, *Soc.* 117, 565). Die Natriumverbindung liefert bei der Einw. von Phenacylbromid in Alkohol 5-Oxo-2-phenyl-4-benzyl-4,5-dihydro-furan-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 2619) (RAY, RAY, *Soc.* 127, 2723). Benzylmalonsäure-diäthylester gibt beim Erhitzen mit Anilin 2,4-Dioxy-3-benzyl-chinolin (Syst. Nr. 3141) (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* 60, 839). Liefert mit Diazoessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat bei 0° 4-Oxy-3-benzyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3690) (BERTHO, NÜSSEL, *A.* 457, 290).

Benzylmalonsäure-monoamid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzylcyanessigsäure mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2334). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 141° unter Bildung von Hydrozimtsäure-amid.

Benzylmalonsäure-mononitril, Benzylcyanessigsäure, β -Phenyl- α -cyan-propionsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ (H 869; E I 382). *B.* Durch Reduktion von α -Cyanzimtsäure mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2334). — Kristalle (aus Benzol). F : 101—102° (B., L.). — Liefert beim Erhitzen für sich oder besser in Gegenwart von Kupferpulver β -Phenyl-propionitril (S. 341) (B., L.). Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Benzylmalonsäure-monoamid (B., L.). Gibt mit Brom in Benzol α -Brom- β -phenyl-propionitril (S. 343) (B., L.). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in Wasser bei 0° das Phenylhydrazon des Phenylbrenztraubensäure-nitrils; reagiert analog mit p-Toluoldiazoniumsulfat und mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz (WALKER, *Soc.* 125, 1623).

Benzylmalonsäure-äthylester-nitril, Benzylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 870). Bei der Bildung aus Benzylchlorid und Natriumcyanessigester (vgl. H 869 bei Benzylcyanessigsäure) läßt sich die Ausbeute durch Anwendung von 3 Mol Benzylchlorid auf 60% der Theorie erhöhen (WALKER, *Soc.* 125, 1623; vgl. a. RUPE, HECKENDORN, *Helv.* 9, 985). — K_{p11} : 150—160° (R., H.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol, Essigester und Wasser α -Formyl-hydrozimtsäure-äthylester (Syst. Nr. 1291) und sehr geringe Mengen einer Base, deren Oxalat bei 210° schmilzt (R., H.). Gibt mit Isoamylnitrit und Kaliumäthylat in absol. Äther bei 0° α -Oximino- β -phenyl-propionsäurenitril (Syst. Nr. 1290) (W.).

Benzylmalonsäure-amid-nitril, Benzylcyanacetamid, β -Phenyl- α -cyan-propionamid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 870). *B.* Bei längerem Aufbewahren von Cyanacetamid und Benzaldehyd in wäßr. Alkohol bei 38—40°, neben 2,6-Dioxy-4-phenyl-3,5-dicyan-pyridin (Syst. Nr. 3364) (DAY, THORPE, *Soc.* 117, 1472). — F : 129—130°.

Benzylmalonsäure-monohydrazid $C_{10}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylmalonsäure-monoäthylester beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit wasserfreiem Hydrazin und absol. Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, SIEBER, *B.* 55, 1548). — Prismen

(aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Äther. — $\text{KC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$. Hygroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Benzylmalonsäure-mono-benzylidenhydrazid $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus Benzylmalonsäure-monohydrazid und Benzaldehyd in verd. Alkohol (CURTIUS, SIEBER, B. 55, 1549). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 152° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Benzylmalonsäure-monoazid, Benzylmalonazidsäure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$. B. Durch Behandlung von Benzylmalonsäure-monohydrazid mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur (CURTIUS, SIEBER, B. 55, 1549). — Schweres, gelbliches Öl. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. — Explodiert zuweilen beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln (C., S., B. 55, 1546). Beim Erwärmen der äther. Lösung auf dem Wasserbad bilden sich 2.5-Dioxo-4-benzyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4298) und ein Öl, das beim Kochen mit absol. Alkohol 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin (Syst. Nr. 3595) ergibt (C., S., B. 55, 1550). Beim Kochen mit Alkohol und Äther erhält man α -Carbäthoxy-amino-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 1905) und wenig 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin (C., S., B. 55, 1553). Gibt beim Kochen mit Chloroform, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und nachfolgenden Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125° α -Amino-hydrozimtsäure-hydrochlorid (C., S., B. 55, 1552).

3-Chlor-benzylmalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. B. Durch Hydrolyse des Diäthylesters mit alkoh. Natronlauge (KENNER, WITHAM, Soc. 119, 1460). — Tafeln (aus Benzol). F: 98—99°. — Geht beim Schmelzen in 3-Chlor-hydrozimtsäure über.

Diäthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Durch Kondensation von 3-Chlor-benzylchlorid mit Natriummalonester (KENNER, WITHAM, Soc. 119, 1460). — Kp_{40} : 213—214°.

Benzylchlorimalonsäure-diamid $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ (H 870). B. Beim Leiten von Chlor in eine Lösung von Benzylmalonsäure-diamid in Eisessig (DOX, HOUSTON, Am. Soc. 46, 1279). — Prismen. F: 183—185° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk). Schmeckt stark bitter.

2-Nitro-benzylmalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H 871). Zur Bildung durch Verseifen des Diäthylesters vgl. JÄENISCH, B. 56, 2448. — Gibt beim Erhitzen auf 170° 2-Nitro-hydrozimtsäure (S. 346). Liefert beim Bromieren in Äther, am besten im Sonnenlicht, α -Brom-2-nitro-benzylmalonsäure (S. 622).

Dimethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Bei der Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid auf Malonsäure-dimethylester in Natriummethylat-Lösung (LEUCHS, v. KATINSZKY, B. 55, 721). Aus 2-Nitro-benzylmalonsäure über das Silbersalz (BAKER, ECCLES, Soc. 1927, 2127). Bildung durch Nitrierung von Benzylmalonsäure-dimethylester s. S. 620. — Blaßgelbes, viscoses Öl. Erstarrt nicht bis -10° (B., E.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (L., v. K.). Gibt bei Einw. von Zinkstaub und halbgesättigter alkoholischer Salzsäure bei 0—10° 2-Oxo-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 3366) (L., v. K.).

Diäthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (H 871). Kp_{12-13} : 210—215° (JÄENISCH, B. 56, 2448).

3-Nitro-benzylmalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H 871). B. Durch Kochen von Natriummalonester mit 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol und Verseifung des (neben 3.3'-Dinitro-dibenzylmalonester erhaltenen) Diäthylesters mit warmer 30%iger Kalilauge (GULLAND, Mitarb., Soc. 1929, 1670); entsteht aus dem analog erhaltenen Dimethylester (s. u.) beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak und Erhitzen des entstandenen Diamids mit 10%iger Natronlauge auf 100° (BAKER, ECCLES, Soc. 1927, 2127). — Prismen (aus Wasser). F: 164° (Zers.) (B., E.), 171° (Zers.) (G., Mitarb.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° 3-Nitro-hydrozimtsäure (G., Mitarb.).

Dimethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Neben 3.3'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dimethylester beim Kochen von Natrium-malonsäure-dimethylester mit 3-Nitro-benzylchlorid in Methanol (BAKER, ECCLES, Soc. 1927, 2127). Aus 3-Nitro-benzylmalonsäure über das Silbersalz (B., E., Soc. 1927, 2128). Bildung durch Nitrierung von Benzylmalonsäure-dimethylester s. S. 620. — Blaßgelbes, viscoses Öl. Erstarrt nicht bis -10° .

Diamid $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$. B. Durch Einw. von gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 3-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester (BAKER, ECCLES, Soc. 1927, 2127). — Kristalle (aus Wasser). F: 203°.

4-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Natrium-malonsäure-dimethylester mit 4-Nitro-benzylchlorid in Methanol (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2128). Bildung durch Nitrierung von Benzylmalonsäure-dimethylester s. S. 620. — Krystalle (aus Methanol). *F*: 82,5—83,5°.

α -Brom-2-nitro-benzylmalonsäure, [2-Nitro-benzyl]-brommalonsäure $C_{10}H_8O_6NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Durch Bromierung von [2-Nitro-benzyl]-malonsäure in Äther, am besten im Sonnenlicht (JAENISCH, *B.* 56, 2450). — Prismen (aus Wasser). *F*: 143° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α -Brom-2-nitro-hydrozimtsäure.

3. β -[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-carbonsäure-(2). Hydrozimt-o-carbonsäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 872; E I 382). *B.* Bei der Oxydation von inaktivem α , Tetrahydro- β -naphthol (E II 6, 543) mit siedender verdünnter Salpetersäure (1:2) oder besser mit Natriumhypobromit-Lösung (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* 451, 145). Bei der Oxydation von in Alkohol gelöstem trans-1.2-Dioxy-tetralin (E II 6, 927) mit Permanganat in verdünnter wäßriger Lösung bei 6° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* 54, 66). Beim Kochen von 2-Nitro-1-oximino-tetralin mit 25%iger Schwefelsäure (STRAUS, EKHARD, *A.* 444, 158). Durch Oxydation von 2-Formyl-hydrozimtaldehyd mit Permanganat in Sodalösung (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* 56, 2140). Durch Verseifung von 2-Cyan-hydrozimtsäure mit 10%iger Natronlauge unter Zusatz von etwas 30%igem Wasserstoffperoxyd (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1971). — *F*: 167° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2576). — Liefert bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β -propionsäure]-(2) (S. 532) (WINDAUS, HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1920, 184; *C.* 1921 III, 163; W., H., REVEREY, *B.* 56, 95).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit alkoh. Salzsäure (TITLEY, *Soc.* 1928, 2576). — Kp_{14} : 182—183° (T.). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Toluol oder Xylol Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 1296) (DIECKMANN, *B.* 55, 2489; T.).

β -[2-Cyan-phenyl]-propionsäure, 2-Cyan-hydrozimtsäure $C_{10}H_8O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von niedrigschmelzender 2-Cyan-zimtsäure (S. 642) an Bleikathoden in Sodalösung (EDWARDS, *Soc.* 1926, 816). Durch Umsetzung von diazotierter 2-Amino-hydrozimtsäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1971). — Prismen (aus Wasser); *F*: 127° (E.). Nadeln (aus Wasser); *F*: 136° (M., Mitarb.).

β -[2-Carboxy-phenyl]-propylnitrosäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2) \cdot N \cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-tetralon-(1) beim Aufbewahren oder beim Lösen in siedendem Methanol (STRAUS, EKHARD, *A.* 444, 153, 164). — Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 104—106°. Löslich in Sodalösung und Alkalilauge mit gelber Farbe.

α,β -Dibrom- β -[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, α,β -Dibrom-hydrozimtsäure-carbonsäure-(2) $C_{10}H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 873). Vgl. dazu BECKMANN, LIESCHE, *B.* 56, 7.

3.4.6 (oder 3.5.6) - Trinitro - hydrozimtsäure - carbonsäure - (2) (?) $C_{10}H_7O_{10}N_3 = HO_2C \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von 5.6.8-Trinitro-tetralin (E II 5, 390) mit Permanganat in Aceton (SCHROETER, *A.* 426, 47). — $KC_{10}H_6O_{10}N_3$. Gelbe Krystalle. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig. Unlöslich in Alkohol.

4. β -[3-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Zimtsäure-carbonsäure-(3) mit Natriumamalgam und Sodalösung (TITLEY, *Soc.* 1928, 2581). — Tafeln. *F*: 177°.

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{15} : 184—185° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2581). — Geht bei 12-stdg. Erhitzen mit Natrium in Toluol und nachfolgender Behandlung der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid in siedendem absolutem Methanol teilweise in den Dimethylester der β -[3-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure über.

5. β -[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-carbonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 873). *B.* Durch Oxydation von 4-Methyl-hydrozimtsäure mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 150). Bei der Reduktion von Zimtsäure-carbonsäure-(4) mit Natriumamalgam und Sodalösung (TITLEY, *Soc.* 1928, 2581). Durch Erhitzen von 4-Carboxy-benzylmalonsäure auf 240° (T.). — *F*: 294° (T.).

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Prismen (aus Chloroform). *F*: 33° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2582).

β -[4-Cyan-phenyl]-propionsäure, 4-Cyan-hydrozimtsäure $C_{10}H_8O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 873). — $NaC_{10}H_8O_2N$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (FICHTER, LAPIN, *Helv.* 12, 994). Zersetzt sich bei der Elektrolyse in sodaalkalischer Lösung unter Braunfärbung und Bildung geringer Mengen einer organischen Persäure(?).

6. α - [2 - Carboxy - phenyl] - propionsäure, α - Methyl - homophthalsäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 873).

H 873, Z. 3 v. u. statt „verseift durch 2-stdg. Erhitzen“ lies „behandelt mit konz. Schwefelsäure und erhitzt das entstandene Imd 2 Stn.“

7. **o-Phenylendiessigsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 874; E I 383). Bei der Darstellung des Dinitrils aus o-Xylylenbromid (H 874; E I 383) verwendet man zweckmäßig mehr Wasser, als von MOORE, THORPE (Soc. 98, 175) angegeben wurde (PERKIN, TITLEY, Soc. 121, 1565); man behandelt das Dinitril mit konz. Schwefelsäure und verseift die erhaltenen Amide mit verd. Alkalilauge (CHALLENGER, INGOLD, Soc. 128, 2073; COFFEY, R. 42, 415, 416). — F: 151,5° (korr.) (Co.). — Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (Co., R. 42, 417) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei 40° und 3—4 Atm. Druck (HÜCKEL, FRIEDRICH, A. 451, 146) cis- und trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und trockenem Brom erhält man ein nicht näher untersuchtes α, α' -Dibrom-o-phenylendiessigsäurechlorid, das beim Kochen mit Alkohol α, α' -Dibrom-o-phenylendiessigsäure-diäthylester, beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge α, α' -Dioxy-o-phenylendiessigsäure (Syst. Nr. 1163) und eine amorphe, unlösliche, durch alkal. Permanganat-Lösung oxydierbare Säure der ungefähren Zusammensetzung $(C_{10}H_8O_4)_x$ liefert (CH., I.). Über Versuche zur Darstellung eines Monobromderivats vgl. SCHAD, B. 26 [1893], 223; C.I., I., Soc. 123, 2074.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 383). B. Beim Kochen von o-Xylylendicyanid mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (PERKIN, TITLEY, Soc. 121, 1565). — Fast geruchlos. Kp_{10} : 173—174° (P., T.). — Liefert beim Kochen mit Natriumpulver in Benzol oder mit Natriumäthylat-Lösung Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 1296) (DRECKMANN, B. 55, 2489; P., T., Soc. 121, 1566). Gibt mit Ameisensäure-äthylester bei Gegenwart von Natrium in Äther α, α' -Diformyl-o-phenylendiessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1356) (v. BRAUN, NEUMANN, B. 58, 599).

Monoamid $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Neben geringeren Mengen des Diamids beim Behandeln von o-Phenylendiessigsäure-dinitril mit konz. Schwefelsäure bei höchstens 60° (COFFEY, R. 42, 415). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 207° bis 208° (korr.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Diamid $C_{10}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ (H 874). Unter den von MOORE, THORPE (Soc. 98, 176) angegebenen Bedingungen erhielt COFFEY (R. 42, 415) überwiegend das Monoamid.

Dinitril, o-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ (H 874; E I 383) s. o. bei o-Phenylendiessigsäure.

α, α' - Dibrom - o - phenylendiessigsäure - diäthylester, o - Phenyl - bis - bromessigester $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4(CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Behandeln von o-Phenylendiessigsäure mit Phosphorpentachlorid und trockenem Brom und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (CHALLENGER, INGOLD, Soc. 128, 2074). — Nicht rein erhalten. Rotes Öl, das durch Behandlung mit Tierkohle in alkoh. Lösung farblos wird. Zersetzt sich bei der Destillation unter 10 mm Druck. — Geht beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge oder mit Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin in ein amorphes, hochpolymeres Produkt über (CH., I., Soc. 123, 2070, 2074). Umsetzung mit Natriummalonester: CH., I., Soc. 123, 2071, 2076.

α, α' -Dibrom-o-phenylendiessigsäure-dinitril, o-Phenyl-bis-bromacetonitril $C_{10}H_6N_2Br_2 = C_6H_4(CHBr \cdot CN)_2$. B. Bei der Einw. von Brom auf o-Phenylendiessigsäure-dinitril in Chloroform (CHALLENGER, INGOLD, Soc. 128, 2078). — Orangerotes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — Geht beim Erhitzen unter Bromwasserstoff-Entwicklung in ein sprödes Harz der Zusammensetzung $(C_{10}H_4N_2)_x$ über. Liefert bei mehrtägiger Einw. von Natriummalonester in Alkohol + Äther bei 0° 4-Cyan-naphthol-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-amid-(1) (Syst. Nr. 1186).

8. **m-Phenylendiessigsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 874). B. Durch 2-stdg. Erhitzen des Dinitrils mit konz. Salzsäure auf 120° im Rohr (v. BRAUN, KARPFF, v. GARN, B. 58, 103).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 875). B. Durch Kochen des Dinitrils mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (TITLEY, Soc. 1928, 2579). — Kp_{15} : 185—187°. — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid in Methanol den Dimethylester der m-Phenylendiessigsäure- α -propionsäure (S. 632), eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_6$ (s. u.) und hochsiedende Produkte.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_6$. Ist vielleicht als $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \\ C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ anzusehen (TITLEY, Soc. 1928, 2575). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. —

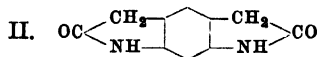
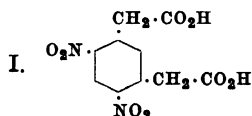
B. s. S. 623. — Kp_1 : 217—222° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2580). — Gibt beim Behandeln mit 2—3%iger methylalkoholischer Kalilauge in ca. 40%iger Ausbeute eine lacton- oder säureanhydridartige Verbindung $C_{22}H_{18}O_8$ (amorphes Pulver; F: 345—346°; unlöslich in Sodalösung, löslich in warmer verdünnter Natronlauge).

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Veresterung von m-Phenylendiessigsäure (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 53, 599). Durch Kochen des Dinitrils mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (TITLEY, *Soc.* 1928, 2579). — Kp_{12} : 188—189° (T.); Kp_{14} : 196—198° (v. B., N.). — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Ansäuern mit verd. Salzsäure m-Phenylendiessigsäure und eine Verbindung $(C_{15}H_{12}O_3)_x$ (s. u.) (T.). Bei der Umsetzung mit Äthylformiat und Natrium in Äther entsteht ein dickflüssiges, auch im Hochvakuum nicht destillierbares Öl (v. B., N.).

Verbindung $(C_{15}H_{12}O_3)_x$. B. s. o. — Zähne Masse. Erweicht und schmilzt bei 30—40° und zersetzt sich heftig oberhalb 100° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2579). — Zersetzt sich unter 0,3 mm Druck unter Bildung einer schellackartigen Masse. Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge entstehen gelbliche, unlösliche Harze. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine purpurrote Färbung, mit Kupferacetat ein tiefgrünes Kupfersalz.

Dinitril, m-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ (H 875). Darstellung aus m-Xylylenbromid und Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol: v. BRAUN, KÄRPF, v. GARN, *B.* 53, 102; TITLEY, *Soc.* 1926, 514. — Nadeln. F: 27° (T.), 30° (v. B., K., v. G.). Kp_{20} : 230—231° (T.), 235—240° (v. B., K., v. G.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol 3-Methyl- β -phenäthylamin, geringere Mengen 1,3-Bis-[β -amino-äthyl]-benzol sowie m-Xylol und m-Tolyl-acetonitril (T., *Soc.* 1926, 509, 515; vgl. v. B., K., v. G.).

4,6-Dinitro-m-phenylendiessigsäure $C_{10}H_8O_6N_2$, Formel I (E I 383). B. Durch Kochen des Diäthylesters mit 30%iger Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure und 90%igem Alkohol (DAVIES, HICKOX, *Soc.* 121, 2650, 2651). — Bläugelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 195° (Zers.), bei langsamem Erhitzen bei ca. 170°. Löslich in überschüssiger



Natronlauge mit grüner, rasch in Rot übergehender Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen in 4,6-Dinitro-m-xylol und Kohlendioxyd. Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und wäbr. Ammoniak das Dilactam der 4,6-Diamino-m-phenylendiessigsäure (Formel II; Syst. Nr. 3592). — Bleisalz. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkaliacetat-Lösung und Essigsäure (D., H., *Soc.* 121, 2652).

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 383). B. Neben anderen Produkten bei längerem Kochen von 4,6-Dichlor-1,3-dinitro-benzol mit Natriumacetessigester in Benzol (DAVIES, HICKOX, *Soc.* 121, 2649, 2650). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 84°. Löslich in heißer Natronlauge mit roter Farbe, die bald in Grün und dann in ein blasses Orange übergeht.

9. p-Phenylendiessigsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 875). B. Beim Kochen des Dinitrils mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (TITLEY, *Soc.* 1928, 2579). — Kp_{15} : 189—190°. — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid den Dimethylester der p-Phenylendiessigsäure- α -propionsäure, eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_8$ (Kp_1 : 225—228°) und höhersiedende Produkte (T., *Soc.* 1928, 2574, 2580).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 875). B. Beim Kochen des Dinitrils mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (TITLEY, *Soc.* 1928, 2579). — F: 59° (T.). — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Ansäuern mit verd. Salzsäure ein sirupöses Produkt, das mit Phenylhydrazin unter Bildung von sehr geringen Mengen einer Verbindung $C_{18}H_{18}O_6N_2$ (gelbe Nadeln aus Methanol + Äther; F: 194° bis 195°) reagiert (T.). Kondensiert sich mit Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Natrium in Äther zu α,α' -Diformyl-p-phenylendiessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1356) (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* 53, 595).

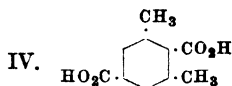
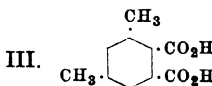
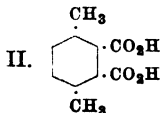
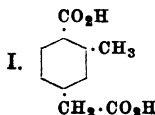
Dinitril, p-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ (H 875; E I 384). Darstellung aus p-Xylylenbromid und Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (vgl. H 875): TITLEY, *Soc.* 1926, 515. — F: 96°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol β -p-Tolyl-äthylamin und nachweisbare Mengen p-Xylol (T., *Soc.* 1926, 518).

10. **3-Methyl-4-carboxy-phenyllessigsäure** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel I. B. Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4) (v. AUWERS, JÜLICHER, B. 55, 2187). — Nadeln (aus Wasser). F: 198,5—199,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther und kaltem Wasser.

11. **1,4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.3), 3,6-Dimethyl-phthalsäure** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel II (H 876; E I 384).

H 876, Z. 16 v. o. statt „Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht beim Erhitzen“ lies „Beim Erhitzen“.

Z. 18 und 19 v. o. streiche „; beim Auflösen in 90%igem Alkohol geht das Anhydrid in die Säure über“.



12. **3,5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3,5-Dimethyl-phthalsäure** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel III (H 876; E I 384). B. Das Anhydrid entsteht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4,6-Dimethyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure (PERKIN, TAPLEY, Soc. 125, 2436). — Nadeln. F: 185—186°.

13. **1,3-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.5), 2,6-Dimethyl-terephthalsäure** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel IV (H 876; E I 384). B. Durch Oxydation von 2,4,6-Trimethyl-benzoesäure mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (HUFFERD, NOYES, Am. Soc. 43, 928). Aus 2,6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung im Kohlendioxyd-Strom bei 0° (PERKIN, TAPLEY, Soc. 125, 2433). — F: 300—301° (FEIST, A. 433, 60), 297—298° (P., T.). Sublimiert schwer (F.). Unlöslich in heißem Chloroform (H., N.); schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Aceton und Alkohol (F.). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Voluminöser Niederschlag (F.). — $CaC_{10}H_8O_4 + 8H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (F.). — $BaC_{10}H_8O_4 + 3H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich (F.).

2,6-Dimethyl-terephthalsäure-1-methylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch 1-stdg. Kochen des Dimethylesters mit etwas mehr als 1 Mol wäßr. Kalilauge (FEIST, A. 433, 61). — Nadeln (aus Wasser). F: 154°.

2,6-Dimethyl-terephthalsäure-4-methylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 876). B. Wird aus 2,6-Dimethyl-terephthalsäure und methylalkoholischer Salzsäure (H 876) als einziges Reaktionsprodukt erhalten (HUFFERD, NOYES, Am. Soc. 43, 929); entsteht auch beim Behandeln der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (FEIST, A. 433, 61). — F: 187° (F.).

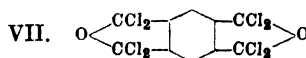
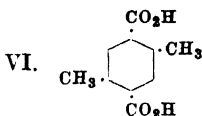
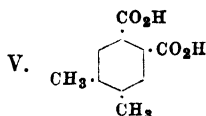
2,6-Dimethyl-terephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem 4-Methylester durch Kochen des bei 120° getrockneten Natriumsalzes mit überschüssigem Dimethylsulfat bei etwas verringertem Druck (FEIST, A. 433, 61). — Blättchen (aus Methanol). F: 73°. Kp_{14} : 165—167°. — Beim Kochen mit etwas mehr als 1 Mol wäßr. Kalilauge entsteht 2,6-Dimethyl-terephthalsäure-1-methylester.

2,6-Dimethyl-terephthalsäure-4-amid $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 876). Zur Bildung aus 2,6-Dimethyl-terephthalsäure-4-methylester (NOYES, Am. 20, 812) vgl. HUFFERD, NOYES, Am. Soc. 43, 929.

14. **4,5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4,5-Dimethyl-phthalsäure** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel V auf S. 626. Die von KORCZYNSKI (B. 35, 871; H 876) so formulierte Verbindung hatte nicht diese Konstitution (vgl. COFFEY, R. 42, 435). — B. 4,5-Dimethyl-phthalsäure entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen des Natriumsalzes oder des Kaliumsalzes der 3,4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) mit Natriumformiat auf 340° bis 400°; Isolierung erfolgt über das Anhydrid (COFFEY, R. 42, 433, 1029). Beim Kochen von [4,5-Dimethyl-phthalsäure]-imid (Syst. Nr. 3221) mit 25%iger Kalilauge (DE DRIESBACH, VON DER WEID, Helv. 10, 887). — Nadeln (aus Wasser oder schwacher Salzsäure). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 201° (DE D., v. d. W.), bei ca. 200° (C., R. 42, 434); F: 196° (BRUNNER, HOFER, STEIN, M. 63 [1933], 98). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff aktiviertem Platin in Eisessig ein Gemisch von ca. 3 Tln. cis(?) 4,5-Dimethyl-hexahydrophthalsäure und 1 Tl. 5,6-Dimethyl-hexahydrophthalid (C., R. 42, 1030). — Silbersalz $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Unlöslich (C., R. 42, 434).

15. 2,5-Dimethyl-benzol-dicarbonssäure - (1,4), 2,5-Dimethyl-terephthalsäure, β -Cumidinsäure $C_{10}H_{10}O_4$, Formel VI (H 877; E I 384). B. Beim Kochen des Dinitrils mit 70%iger Schwefelsäure (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 541).

Dichlorid $C_{10}H_8O_4Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_3(COCl)_2$. B. Aus 2,5-Dimethyl-terephthalsäure und PCl_5 auf dem Wasserbad (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 541) oder in siedendem Benzol (DE D., ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552; DE D., GUHL, *Helv.* 10, 444). — Nadeln (aus Ligroin). F: 116° (DE D.; DE D., Z.). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Behandeln mit Chlor unterhalb 150° nicht näher beschriebenes 2,5-Bis-chlormethyl-terephthalsäure-dichlorid, bei 150 — 190° 2,5-Bis-dichlormethyl-terephthalsäure-dichlorid, bei Temperaturen bis 265°



„symm. Pyromellitsäureoktachlorid“ (Formel VII; Syst. Nr. 2673) (DE D., G.). Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Bromdampf in der Hitze erhält man je nach den Bedingungen 2,5-Bis-brommethyl-terephthalsäure-dibromid oder 2,5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure-dibromid (DE D., Z.). Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 1,4-Dimethyl-2,5-dibenzoyl-benzol (E II 7, 765) und 2,5-Dimethyl-4-benzoyl-benzoesäure (Syst. Nr. 1299); reagiert analog mit 1,4-Dichlor-benzol, Toluol und Anisol (DE D., *Helv.* 6, 544).

Dinitril, 2,5-Dimethyl-1,4-dicyan-benzol, 2,5-Dicyan-p-xylol $C_{10}H_8N_2 = (CH_3)_2C_6H_3(CN)_2$. B. Beim Erhitzen von 2,5-Dibrom-p-xylol mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin im Autoklaven auf 200° (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 540). — Nadeln (aus Alkohol). F: $209,5$ — 210° (unkorr.) (DE D.). Löslich in kaltem Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf auf die geschmolzene Substanz erhält man je nach den Bedingungen 2,5-Bis-brommethyl-terephthalsäure-dinitril oder 2,5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure-dinitril (DE D., ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 550, 551).

2,5-Bis-chlormethyl-terephthalsäure $C_{10}H_8O_4Cl_2 = (CH_2Cl)_2C_6H_3(CO_2H)_2$. B. Durch Behandlung von 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid mit Chlor unterhalb 150° und Erwärmen des so erhaltenen Dichlorids mit 100%iger Ameisensäure auf 80 — 90° (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 445). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 325° ohne zu schmelzen.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_4Cl_2 = (CH_2Cl)_2C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus dem Dichlorid (s. im vorangehenden Artikel) und absol. Alkohol (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 446). — Prismen (aus Alkohol). F: 132° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in das Dilacton der 2,5-Bis-oxymethyl-terephthalsäure (p-Pyromellitid; Syst. Nr. 2764) und Äthylchlorid.

2,5-Bis-dichlormethyl-terephthalsäure $C_{10}H_8O_4Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_3(CO_2H)_2$. B. Durch Erwärmen des Dichlorids (s. u.) mit 100%iger Ameisensäure auf 80 — 90° (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 445). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 270° ohne zu schmelzen.

Diäthylester $C_{14}H_{14}O_4Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus dem Dichlorid (s. u.) und absol. Alkohol (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 445). — Kristalle (aus Alkohol). F: $127,5^\circ$. — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 190° in das Dilacton der 2,5-Bis-chloroxymethyl-terephthalsäure (Syst. Nr. 2764) und Äthylchlorid.

Dichlorid $C_{10}H_8O_4Cl_6 = (CHCl_2)_2C_6H_3(COCl)_2$. B. Durch Behandlung von 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid mit Chlor bei 150 — 190° (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 444). — Nadeln (aus Benzol). F: 110 — 111° .

2,5-Bis-brommethyl-terephthalsäure $C_{10}H_8O_4Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_3(CO_2H)_2$. B. Durch Erwärmen des Dibromids mit wasserfreier Ameisensäure auf 85 — 90° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Schuppen (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 339 — 340° ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Sodalösung in der Kälte p-Pyromellitid (Syst. Nr. 2764).

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus dem Dibromid und wenig absol. Alkohol (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Kristalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 163 — $163,5^\circ$ unter Zerfall in p-Pyromellitid und Äthylbromid. — Beim Einleiten von Ammoniak in die siedende absolut-alkoholische Lösung bildet sich das Dilactam der 2,5-Bis-aminomethyl-terephthalsäure; analog verläuft die Einw. von überschüssigem Anilin bei Siedetemperatur.

Dibromid $C_{10}H_8O_4Br_4 = (CH_2Br)_2C_6H_3(COBr)_2$. B. Beim Einleiten von ca. 4 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid bei 160° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Prismen (aus Benzol). Verwittert bei 90° . F: 117° bis $117,5^\circ$. In trockener Atmosphäre beständig.

Dinitril, 2,5-Bis-brommethyl-1,4-dicyan-benzol, 2,5-Dicyan-p-xylylenbromid $C_{10}H_6N_4Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Man leitet in geschmolzenes 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dinitril unter allmählicher Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 175° mit Kohlendioxyd verdünnten Bromdampf ein bis zur Aufnahme von etwa 2 Atomen Brom (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 550). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in 75%iger Essigsäure im Rohr auf 180° p-Pyromellitid (Syst. Nr. 2764). — Verursacht auf der Haut Ekzeme.

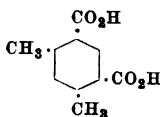
2,5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure $C_{10}H_6O_4Br_4 = (CHBr)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dibromids (s. u.) mit wasserfreier Ameisensäure auf 85—90° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — Zersetzt sich bei 259—260°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Eisessig und Benzol. — Löst sich in kalter Sodalösung unter Veränderung.

Diäthylester $C_{14}H_{14}O_4Br_4 = (CHBr)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dibromids (s. u.) mit absol. Alkohol (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—142,5°.

Dibromid $C_{10}H_6O_4Br_4 = (CHBr)_2C_6H_2(COBr)_2$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem, mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid bei 160—190° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Krystalle (aus Benzol). F: 147°. — Spaltet beim Kochen mit Benzol Bromwasserstoff ab.

Dinitril, 2,5-Bis-dibrommethyl-1,4-dicyan-benzol, 2,5-Dicyan-p-xylylendibromid $C_{10}H_6N_4Br_4 = (CHBr)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Man leitet in geschmolzenes 2,5-Dimethyl-terephthalsäure-dinitril unter allmählicher Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 175° mit Kohlendioxyd verdünnten Bromdampf ein bis zur Aufnahme von ca. 4 Atomen Brom (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 551). — Krystalle (aus Benzol). F: 221°. Löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkohol. — Verändert sich nicht beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° entsteht 2,5-Diformyl-terephthalsäure (Syst. Nr. 1356). — Verursacht auf der Haut Ekzeme.

16. 2,4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1,5), 4,6-Dimethyl-isophtalsäure, α -Cumidinsäure $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 877). *B.* Durch Kochen des Dinitrils mit 70%iger Schwefelsäure (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 541). Durch Umsetzung von 1,5-Dimethyl-2,4-bis-brommethylbenzol mit Natriumacetat in siedendem Alkohol, nachfolgende Verseifung mit Kalilauge und Oxydation des entstandenen 1,5-Dioxy-1,2,4,5-tetramethylbenzols mit Permanganat in wäbr. Aceton (COFFEY, *R.* 42, 421). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt und sublimiert bei ca. 355° (C.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (C.). — Gibt bei der Einw. von Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure unterhalb 50° 5-Nitro-4,6-dimethyl-isophtalsäure (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 615).



Dichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2(COCl)_2$. *B.* Aus 4,6-Dimethyl-isophtalsäure und PCl_5 auf dem Wasserbad (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 542). — F: 82° (DE D., ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Gibt bei der Einw. von Chlor bei 150—200° „symm. Pyromellitsäureoktachlorid“ (Formel VII auf S. 626) als einziges Reaktionsprodukt (DE D., GUHL, *Helv.* 10, 446). Bei der Einw. von mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf bei 160° bildet sich 2,3-Bis-dibrommethyl-isophtalsäure-dibromid (DE D., Z.). Liefert beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid 1,3-Dimethyl-4,6-dibenzoylbenzol und 2,4-Dimethyl-5-benzoylbenzoesäure (DE D.); reagiert analog mit 1,4-Dichlorbenzol (DE D.) sowie mit Toluol, Anisol und Veratrol (DE D., STREBEL, *Helv.* 8, 566). Beim Erhitzen mit Hydrochinondimethyläther und Aluminiumchlorid auf 150° bildet sich 4,6-Bis-[2-oxy-5-methoxy-benzoyl]-m-xylole (E II 8, 592) (DE D.).

Dinitril, 2,4-Dimethyl-1,5-dicyan-benzol, 4,6-Dicyan-m-xylole $C_{10}H_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4,6-Dibrom-m-xylole mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin im Autoklaven auf 200° (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 541). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus 90%iger Essigsäure). F: 144—145°. Leicht löslich in der Kälte in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Wasser.

4,6-Bis-brommethyl-isophtalsäure-dinitril, 2,4-Bis-brommethyl-1,5-dicyan-benzol, 4,6-Dicyan-m-xylylenbromid $C_{10}H_6N_4Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in geschmolzenes 4,6-Dimethyl-isophtalsäure-dinitril bei 165° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 551). — Prismen (aus Benzol). Verwittet bei 90° oder bei längerem Aufbewahren. F: 114°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in 75%iger Essigsäure im Rohr auf 180° das Dilacton der 4,6-Bis-oxymethyl-isophtalsäure (m-Pyromellitid; Syst. Nr. 2764) (DE D., Z., *Helv.* 8, 554). — Verursacht auf der Haut Ekzeme.

4.6-Bis-dibrommethyl-isophthalsäure $C_{10}H_6O_4Br_4 = (CHBr_2)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf das Dibromid (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — F: 224—225° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser.

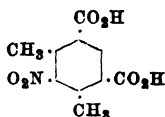
Diäthylester $C_{14}H_{14}O_4Br_4 = (CHBr_2)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dibromids mit absol. Alkohol (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 554). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dibromid $C_{10}H_6O_4Br_4 = (CHBr_2)_2C_6H_2(COBr)_2$. *B.* Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in geschmolzenes 4.6-Dimethyl-isophthalsäure-dichlorid bei 160° bis zum Aufhören der Gewichtszunahme (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — Krystalle (aus Benzol). F: 104°. — Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser 4.6-Diformyl-isophthalsäure (Syst. Nr. 1356).

5-Nitro-4.6-dimethyl-isophthalsäure $C_{10}H_8O_6N$, s. nebenstehende Formel.

B. Durch Behandlung von 4.6-Dimethyl-isophthalsäure mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure unterhalb 50° (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 615). — Krystalle (aus Alkohol). F: 294°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{12}H_{12}O_6N = (CH_3)_2C_6H(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Methanol und Chlorwasserstoff in der Wärme (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 615). — Nadeln (aus Methanol). F: 143,5—144,5°. [H. RICHTER]



4. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. 3-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.2), Benzylbernsteinsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 877; E I 384). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Tetralon-(1)-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1296) (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1758, 1764).

Dichlorid $C_{11}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Benzylbernsteinsäure und PCl_5 bei gelindem Erwärmen (v. BRAUN, *B.* 61, 442). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,5}$: 115—117°. — Beim Destillieren im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erfolgt geringe Zersetzung. Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Tetralon-(1)-carbonsäure-(3).

2. 3-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β -Phenäthyl]-malonsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 878). Zur Bildung durch Hydrolyse des Diäthylesters vgl. DOX, *Am. Soc.* 46, 2844. — F: 143° (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1763), 132° (D.); zersetzt sich bei ca. 145° (D.). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure kein Keton (A., ST., TH.).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 878; E I 384). *B.* Bei der Bildung aus β -Phenäthylbromid und Natriummalonester (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* 39, 2211; vgl. DOX, *Am. Soc.* 46, 2844; LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1210) läßt sich β -Phenäthylbromid durch β -Phenäthylchlorid ersetzen (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1763). Bei der Destillation von γ -Phenyl- α -äthoxalyl-buttersäure-äthylester unter gewöhnlichem Druck oder bei 15 mm (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 126, 139). — Kp_{741} : 296—298°; Kp_2 : 142° bis 143°; D_{25}^{25} : 1,0580 (D.).

Äthylester-amid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben geringen Mengen des Diamids bei längerem Aufbewahren des Diäthylesters mit alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (DOX, *Am. Soc.* 46, 2844). — Nadeln (aus Benzol). F: 98°.

Diamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (DOX, *Am. Soc.* 46, 2845). Unlöslich in Benzol.

Amid-nitril, [β -Phenäthyl]-cyanacetamid, γ -Phenyl- α -cyan-butylamid $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Behandlung eines Gemisches aus Styrylcyanessigsäure-äthylester und Cyanessigester mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei 0° (LINSTAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2747). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 151—152°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Alkalien.

[β -Phenäthyl]-brommalonsäure $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ (H 878). Gibt beim Erhitzen mit Pyridin auf 160—180° γ -Phenyl-buttersäure (LINSTAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2745).

3. 2-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β -Phenyl-glutarsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 878). *B.* Neben Phenylbernsteinsäure bei der Einw. von Permanganat-Lösung auf Phenyl-dihydroresorcin (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* 117, 1385) oder auf 3-Chlor-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (B., CL., P., *Soc.* 117, 1386). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-methylester-(1) mit konz. Kalilauge auf 100° und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 170—185° (KÖHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1272). Entsteht

aus 2-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester (vgl. H 878) auch beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°) (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 577). Bei 20-stdg. Kochen von Benzaldimalonsäure-tetraäthylester (vgl. H 878) mit Salzsäure (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1241). — F: 139° (B., C., P.). — Gibt beim Behandeln mit heißer konzentrierter Schwefelsäure Hydrindon-(1)-essigsäure-(3) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2189; J. K.). Gibt beim Behandeln mit PCl_5 und 1 Mol Brom und Eintragen des Reaktionsprodukts in Methanol α -Brom- β -phenyl-glutarsäure-dimethylester und wenig α,α' -Dibrom- β -phenyl-glutarsäure-dimethylester; bei Anwendung von 2 Mol Brom entsteht nur die letztgenannte Verbindung (H., TH.).

Dimethylester $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ (H 879). B. Aus dem Silbersalz der β -Phenyl-glutarsäure und Methyljodid in trockenem Äther (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* 117, 1387). — F: 86—87°; Kp₁₆: 180—182° (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1242).

Diäthylester $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Beim Verestern der Säure mit 3%iger alkoholischer Salzsäure (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2190). — Dickflüssiges Öl. Kp₉: 174—175° (Sp., St., Th.); Kp₁₄: 180—184° (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1658).

Dichlorid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COCl})_2$. B. Bei gelindem Erwärmen des Natriumsalzes der β -Phenyl-glutarsäure mit Phosphorpentachlorid (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 578). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 46°. — Geht an der Luft leicht in das Anhydrid (Syst. Nr. 2479) über. Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreitem Petroläther (Kp: 70—90°) Hydrindon-(1)-essigsäure-(3); bei Anwendung von etwas Benzol enthaltendem Petroläther entsteht daneben auch 3-Phenacyl-hydrindon-(1).

Dihydrazid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$. B. Aus β -Phenyl-glutarsäure-diäthylester und Hydrazinhydrat (JACKSON, KENNER, *Soc.* 1928, 1658). — Prismen (aus Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure bei 25°. Erhitzen bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und Kochen mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°) 1.3-Diamino-2-phenyl-propan und γ -Amino- β -phenyl-buttersäure; als Zwischenprodukt entsteht 1.3-Bis-carbäthoxyamino-2-phenyl-propan.

α -Brom- β -phenyl-glutarsäure-dimethylester $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Neben anderen Produkten durch Einw. von PCl_5 und ca. 1 Mol Brom auf β -Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in Methanol (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1241). — Nadeln (aus Petroläther oder Methanol). F: 83—83,5°. Kp₁₇: 204—206°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β -Phenyl-glutarsäure, beim Kochen mit Pyridin β -Phenyl-glutarsäure-dimethylester.

α,α' -Dibrom- β -phenyl-glutarsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$. B. Durch Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom auf β -Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in warme, sehr verdünnte Bromwasserstoffsäure (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1242). — Prismen. F: 192—193°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Bromwasserstoffsäure.

Dimethylester $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Durch Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom auf β -Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in Methanol (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1241). — Prismen (aus Petroläther oder Methanol). F: 82,5—83,5°. Kp₂₀: 215—220°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Oxalsäure, 1-Äthoxy-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) und ein Gemisch von Allozimtsäure und Isozimtsäure.

Diäthylester $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Durch Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom auf β -Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in Alkohol (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1241). — Viscose Flüssigkeit. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck α -Brom- β -phenyl-butyrolacton- γ -carbonsäure-äthylester (Syst. Nr. 2619).

4. 1-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-phenyl-malonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})_2$ (E I 384). B. Zur Bildung durch Verseifung des Diäthylesters vgl. auch TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* 186, 150. Das Ammoniumsalz entsteht bei wochenlangem Aufbewahren des Diäthylesters mit wäbr. Ammoniak (READ, *Am. Soc.* 44, 1750). — Krystalle (aus Benzol). F: 182,5° (TA., B., D.); schmilzt im Capillarröhrchen bei 153—155°, auf einem Metallblock bei 182° (NORRIS, TUCKER, *Am. Soc.* 55 [1933], 4700). Schwer löslich in kaltem Benzol (TA., B., D.). — Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 154—155° (READ).

Dimethylester $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ (E I 384). B. Aus Natrium- α -phenyl-buttersäure-methylester und Chlorameisensäuremethylester in Äther (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 50, 1212). — Plättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40° (R., Z., *Am. Soc.* 49, 545; 50, 1212).

Monoäthylester $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Neben anderen Produkten beim Aufbewahren des Diäthylesters mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd oder mit wäbrg-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur (TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* 186,

150). — Krystalle. F: 94°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Spaltet bei 150° Kohlendioxyd ab.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 384). Zur Bildung aus Natriumphenylmalonsäure-diäthylester und Äthylhalogenid vgl. NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2761. — $K_{P_{10}}$: 170°; D_4^{20} : 1,071 (N., C.). — Gibt beim Kochen mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge Äthyl-phenyl-essigsäure und Äthyl-phenyl-malonsäure (TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* 186, 149, 150). Liefert beim Aufbewahren mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur Äthyl-phenyl-essigsäure, Äthyl-phenyl-malonsäure und Äthyl-phenyl-malonsäure-monoäthylester (T., B., D.). Bei wochenlangem Aufbewahren mit wäßr. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Äthyl-phenyl-malonsäure (READ, *Am. Soc.* 44, 1750).

Äthylphenylmalonsäure-methylester-iminomethyläther $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus α -Phenyl- α -cyan-buttersäure-methylester, Methanol und Chlorwasserstoff in Äther bei -5° bis -10° (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 49, 544). — $C_{13}H_{17}O_3N + HCl$. Krystalle. F: 102°.

Äthylphenylmalonsäure-methylester-nitril, Äthylphenylcyanessigsäure-methylester, α -Phenyl- α -cyan-buttersäure-methylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus der Natriumverbindung des α -Phenyl-butyronitrils und Chlorameisensäuremethylester in Äther (RISING, ZEE, *Am. Soc.* 49, 544; 50, 1706). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Siedet unter 17 mm Druck bei 180—192°.

Äthylphenylmalonsäure-amid-nitril, α -Phenyl- α -cyan-butyramid, Äthylphenylcyanessigsäure-amid $C_{11}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 385). F: 117° (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, *Am. Soc.* 47, 875).

Äthylphenylmalonsäure-dinitril $C_{11}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN)_2$. B. Durch Destillation von Äthylphenylcyanessigsäure-amid mit Phosphorpentachlorid im Vakuum (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* 1921 IV, 126; *Frdl.* 13, 808). — $K_{P_{10}}$: 130—133°. — Gibt bei der Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung, zuletzt bei 50°, 5-Äthyl-5-phenyl-hydantoin.

Äthyl- [2.4-dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz des 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäure-äthylesters und Äthyljodid (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 48). — Tafeln (aus Alkohol). F: 98°.

5. **1-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.2), α -Methyl- α' -phenyl-bernsteinsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. H 880). Bei 182—183° schmelzende Präparate, die durch Kochen von α -Brom-propionsäure-äthylester und Natrium-benzylcyanid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 183) oder durch Kochen von 1-Phenyl-1.2.2-tricyan-propan oder von β -Methyl- α -phenyl- α , β -dicyan-propionsäure-methylester mit 20%iger Salzsäure (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2835) erhalten wurden, sind wahrscheinlich Gemische der beiden Stereoisomeren gewesen¹⁾.

6. **2-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [α -Phenäthyl]-malonsäure, β -Methyl- β -phenyl-isobernsteinsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 881). Spaltet beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Malonsäure ab; bei 100° erfolgt völlige Zersetzung (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 2188, 2191).

7. **1-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl-benzyl-malonsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ (H 881). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in 2-Methyl-hydrindon-(1) über (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2191). Liefert beim Schütteln mit Diphenylketen in absol. Äther Methylbenzylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 299).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 881). Siedet unter 15 mm Druck bei 165—175° (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1144).

Methylbenzylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{30}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[CO \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)]_2$. B. Aus Methyl-benzyl-malonsäure beim Schütteln mit Diphenylketen in absol. Äther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 299). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther). F: 91°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum Methylbenzylketen.

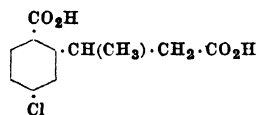
¹⁾ α -Methyl- α' -phenyl-bernsteinsäure wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] von WIDEQVIST (*Svensk kem. Tidskr.* 54, 34—48; *C.* 1942 II, 890) in Übereinstimmung mit den Angaben des Hauptwerks in 2 Formen vom Schmelzpunkt 192—193° und 172—173° erhalten; über die niedrigschmelzende Form vgl. a. CRAWFORD, *Am. Soc.* 56 [1934], 140; MORAIE, GINNIS, *Canad. J. Res.* 18 B, 90—95; *C.* 1940 I, 3513.

8. **γ - [2 - Carboxy - phenyl] - buttersäure** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 882). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol auf 190—200° (HÜCKEL, GOTH, *B.* 57, 1289). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 139—140° (H., G.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig bei 18° und Atmosphärendruck oder besser in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50° und 2—3 Atm. Druck *cis*- γ -[2-Carboxy-cyclohexyl]-buttersäure (H., G., *B.* 57, 1289; H., *A.* 441, 38).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *Kp*₁₄: 188—189° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2577). — Gibt bei 6—7-stdg. Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf 100° und Ansäuern mit konz. Salzsäure Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester.

9. **β - [2 - Carboxy - phenyl] - buttersäure, β - Methyl - hydrozimtsäure - carbon-säure-(2)** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β - [5 - Chlor - 2 - carboxy - phenyl] - buttersäure $C_{11}H_{11}O_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von β - [5 - Chlor - 2 - cyan-phenyl] - buttersäure mit 10%iger Natronlauge und etwas Wasserstoffperoxyd (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1971). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 185°.



β - [5 - Chlor - 2 - cyan-phenyl] - buttersäure $C_{11}H_{10}O_2NCl = NC \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von diazotierter β - [5 - Chlor - 2 - amino-phenyl] - buttersäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1971). — Nadeln (aus Petroläther). *F*: 120°. *Kp*₁₅: 160°.

10. **β - [4 - Carboxy - phenyl] - buttersäure, β - Methyl - hydrozimtsäure - carbon-säure-(4)** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form¹⁾. *B.* Bei der Oxydation von inakt. 4, β - Dimethyl - hydrozimtsäure mit Permanganat in eiskalter Soda-lösung, neben 4-Methyl-acetophenon (RUPE, WIEDEKEHR, *Helv.* 7, 656, 665). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 226°.

11. **1-p-Tolyl-äthan-dicarbonsäure-(1,2), p-Tolylbernsteinsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Methyl-benzylidenmalonsäure-diäthylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad, und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer wäßriger Kalilauge (CHRZASZCZEWSKA, *Roczniki Chem.* 5, 62; *C.* 1926 II, 2905). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 192,4—192,6°; die Schmelze wird bei 195° klar. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphor-trisulfid 3-p-Tolyl-thiophen.

12. **β - [2 - Carboxy - phenyl] - isobuttersäure, α - Methyl - hydrozimtsäure - carbon-säure-(2)** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 882). *B.* Neben 2-Methyl-hydrindon-(1) beim Kochen von 2-Methyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (TITLEY, *Soc.* 1928, 2577).

13. **β - [3 - Carboxy - phenyl] - isobuttersäure, α - Methyl - hydrozimtsäure - carbon-säure-(3)** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Erhitzen von β - [3-Carbomethoxy-phenyl]-propionsäure-methylester mit Natrium in Toluol auf dem Wasserbad, Kochen der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid in Methanol und Verseifen der bei 1 mm Druck bis 140° siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge im Rohr bei 100° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2582). Beim Erhitzen von Methyl-[3-carboxy-benzyl]-malonsäure auf 185° (T.). — Prismen (aus Wasser). *F*: 138° bis 139° (korr.).

14. **2-p-Tolyl-äthan-dicarbonsäure-(1,1), [4-Methyl-benzyl]-malonsäure, p-Xylylmalonsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-malonester und 4-Methyl-benzylchlorid in Toluol + Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 33). — *Kp*₂₀: 179—180°.

15. **o-Phenylen-essigsäure- β -propionsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 883). *F*: 140,5° (HELPER, *Helv.* 6, 790). Unlöslich in kaltem Benzin (H.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig oder Wasser bei 18° unter gewöhnlichem Druck (HÜCKEL, *A.* 441, 12; H., *Helv.* 6, 795) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei 50° unter 3 Atm. Druck (SKITA, *B.* 57, 1980) *cis*-Cyclohexan-essigsäure-(1)- β -propionsäure-(2). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin (aus dem Oxyd)

¹⁾ Rechtsdrehende Form s. E I 385.

in 95%igem Alkohol bei 50° und 2—3 Atm. bildet sich ein bei 78—92° schmelzendes Gemisch von Stereoisomeren (HIERS, ADAMS, *B.* 59, 169); Geschwindigkeit der Hydrierung unter diesen Bedingungen: HIERS, A.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 883). *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HELPER, *Helv.* 6, 790). — Kp_{16} : 198° bis 199° (HE.); Kp_{19} : 194—195° (EISENLOHR, POLENSKE, *B.* 57, 1642). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr unter 2—2,5 Atm. Druck trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)- β -propionsäure-(2)-diäthylester (EL, P.; vgl. HÜCKEL, GOTH, *B.* 58, 448).

Dihydrazid $C_{11}H_{16}O_2N_4 = H_2N \cdot HN \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester und Hydrazinhydrat bei 125—130° (HELPER, *Helv.* 6, 791). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 170—171°. Löslich in heißem Alkohol, Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löslich in verd. Salzsäure. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme.

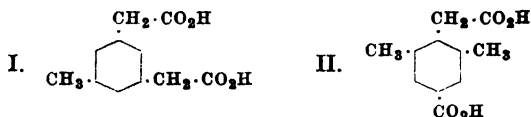
Diazid $C_{11}H_{10}O_2N_6 = N_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Behandlung des Dihydrazids mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (HELPER, *Helv.* 6, 792). — Gelbliches Öl. — Sehr unbeständig. Zersetzt sich schon bei Berührung mit feuchtem Äther, lebhafter mit Alkohol oder Wasser; explodiert bei Wasserbadtemperatur.

16. ***o*-Phenylen-essigsäure - α -propionsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 884). *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 15%iger methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 121, 1570). — *F.*: 152—153°.

17. ***m*-Phenylen-essigsäure - α -propionsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen durch Erwärmen von *m*-Phenyldiessigsäure-dimethylester mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad, Kochen der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid in Methanol und Verseifen der bei 1 mm Druck zwischen 131° und 135° siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (TITLEY, *Soc.* 1928, 2580). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 132°.

18. ***p*-Phenylen-essigsäure - α -propionsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus *p*-Phenyldiessigsäure-dimethylester (TITLEY, *Soc.* 1928, 2580). — *F.*: 189°.

19. **5-Methyl-phenylen-diessigsäure-(1.3), Mesitylen- ω,ω' -dicarbonsäure** $C_{11}H_{12}O_4$, Formel I. *B.* Durch Verseifen von ω,ω' -Dicyan-mesitylen mit konz. Salzsäure im Rohr (v. BRAUN, ENGEL, *B.* 58, 283). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr auf 160—170° Trimesinsäure.



Dinitril, ω,ω' -Dicyan-mesitylen $C_{11}H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CN)_2$. *B.* Aus ω,ω' -Dibrom-mesitylen und etwas mehr als 2 Mol Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, ENGEL, *B.* 58, 283). — *F.*: 73°; Kp_{14} : 224—225° (v. B., E.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in absol. 1.3-Dimethyl-5-[β -amino-äthyl]-benzol und geringe Mengen anderer Produkte (v. B., E.; vgl. TITLEY, *Soc.* 1926, 509).

20. **2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenyllessigsäure** $C_{11}H_{12}O_4$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam in siedender Sodalösung (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2434). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure), Blättchen (aus Wasser). *F.*: ca. 285°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Benzol und siedendem Wasser.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid und Behandeln des Chlorids mit Methanol (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2434). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 78°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Petroläther.

5. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$.

1. **4-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), α -Benzyl-glutarsäure** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 885). *B.* Beim Erhitzen von α -Benzyl- α -carboxy-glutarsäure unter 10—15 mm Druck (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 271). — Krystalle. *F.*: 76°. $Kp_{0.6}$: 231—236°. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2479).

2. **4-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), [β -Phenäthyl]-bernsteinsäure** $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 886). B. Bei der Reduktion von [β -Phenäthyl]-fumarsäure oder [β -Phenäthyl]-maleinsäure mit Natriumamalgam (CORDIER, C. r. 186, 871).

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen von [β -Phenäthyl]-bernsteinsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (RAMART-LUCAS, PAPADAKIS, A. ch. [10] 18 [1932], 62). — Zähflüssiges Öl. Kp_5 : 160° (R.-L., P.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (R.-L., P.). — Liefert bei der Umsetzung mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natrium in Äther und nachfolgenden Verseifung α -[β -Phenäthyl]- α' -benzyliden-bernsteinsäure (BOUGAULT, C. r. 181, 247; Bl. [4] 41, 665); reagiert analog mit Anisaldehyd (CORDIER, C. r. 189, 540).

3. **4-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), [γ -Phenyl-propyl]-malonsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H)_2$ (E I 386). Prismen (aus Alkohol). F: 95° (korr.) (JONES, PYMAN, Soc. 127, 2597). — Gibt bei der Einw. von Dimethylamin und Formaldehyd-Lösung unter Kühlung mit Kältemischung Dimethylaminomethyl-[γ -phenyl-propyl]-malonsäure (MANNICH, GANZ, B. 55, 3494).

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 386). Zur Bildung aus Natrium-malonester und [γ -Brom-propyl]-benzol (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 386) vgl. JONES, PYMAN, Soc. 127, 2597. — Kp_{15} : 202° (v. BRAUN, TEUFFERT, B. 62, 239); Kp_{13} : 190—192° (LEUCHS, SANDER, B. 58, 2201); Kp_{10} : 198° (J., P.).

4. **2-Benzyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β -Benzyl-glutarsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 885). B. Beim Erhitzen von α, α' -Dicyan- β -benzyl-glutarsäure-diamid mit Salzsäure oder 45%iger Schwefelsäure (STEVENSON, THORPE, Soc. 121, 1721). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1-Benzyl-cyclohexanol-(4) mit Permanganat in alkal. Lösung oberhalb 0° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, B. 60, 2606). — F: 101° (St., Th.). — Gibt beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure oder besser beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur Tetralon-(1)-essigsäure-(3) (St., Th.).

5. **1-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), Propyl-phenyl-malonsäure** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

Amid-nitril, Propyl-phenyl-cyanacetamid, α -Phenyl- α -cyan-n-valeriansäure-amid $C_{13}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus der Natriumverbindung des Phenyl-cyanessigsäure-amids und Propyljodid in siedendem absolutem Alkohol (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, Am. Soc. 47, 875). — F: 120°.

6. **1-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α -Äthyl- α' -phenyl-bernsteinsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Kochen von α -Brom-buttersäure-äthylester mit Natrium-benzyleyanid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, Am. Soc. 44, 183). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 196°. 100 g Wasser von 25° lösen 0,105 g; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Benzol, Petroläther und Chloroform.

7. **1-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-benzyl-malonsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$ (H 886; E I 387). Zur Bildung aus Benzylmalonester und Äthylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung nach MOHR (J. pr. [2] 71, 330) vgl. DOX, YODER, Am. Soc. 44, 1143.

Äthyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei 10-tägigem Aufbewahren des Diäthylesters (H 886) mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (DAWSON, PLATT, COHEN, Biochem. J. 20, 534). — F: 102—105°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 130° α -[4-Nitro-benzyl]-buttersäure.

8. **2-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α -Äthyl- α -phenyl-bernsteinsäure** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α -Äthyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -amid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Eintragen von α -Äthyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -nitril in konz. Schwefelsäure (Höchster Farb., D.R.P. 389948; C. 1924 II, 889; Frdl. 14, 1257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°. — Liefert beim Erhitzen auf 200° oder beim Behandeln mit wäbr. Ammoniak oder verd. Natronlauge [α -Äthyl- α -phenyl-bernsteinsäure]-imid (Syst. Nr. 3221).

α -Äthyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -nitril, β -Phenyl- β -cyan-n-valeriansäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Äthylphenylacetonitril

durch Kochen mit Natriumamid in Äther und weiteres Kochen der entstandenen Natriumverbindung mit Bromessigsäureäthylester (Höchstler Farbwh., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Siedet unter 11 mm Druck bei 155—170°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure das entsprechende Amid, bei längerem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 190—195° α -Äthyl- α -phenyl-bernsteinsäure-imid (Syst. Nr. 3221).

9. **2-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(2.3), α,α' -Dimethyl- α -phenyl-bernsteinsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1.2.4.5-Tetramethyl-1-phenyl-cyclohexen-(4)-dion-(3.6) mit Permanganat in Aceton oder mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff (SMITH, CRAWFORD, *Am. Soc.* 50, 881). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 170—172°. Schwer löslich in Benzol und in kaltem Wasser, sehr leicht in Äther.

10. **2-Methyl-1-phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), Isopropyl-phenyl-malonsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Amid-nitril, Isopropyl-phenyl-cyanacetamid $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(C_3H_7)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanessigsäure-amids und Isopropyljodid in siedendem absolutem Alkohol (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, *Am. Soc.* 47, 875; vgl. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* 1921 IV, 126; *Frdl.* 13, 808). — *F.*: 130° (Th., B., B.), 127° (Ch. F. v. H.).

Isopropyl-phenyl-malonitril $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(C_3H_7)(CN)_2$. *B.* Durch Destillation von Isopropyl-phenyl-cyanacetamid mit Phosphorpentachlorid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* 1921 IV, 126; *Frdl.* 13, 808). — K_{P15} : 143°. — Gibt bei der Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung 5-Isopropyl-5-phenyl-hydantoin.

11. **α -Methyl- γ -[2-carboxy-phenyl]-buttersäure** $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2-Methyl-tetralon-(1) beim Behandeln von 2-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (TITLEY, *Soc.* 1928, 2578). — Prismen. *F.*: 173°.

12. **β,β' -o-Phenylen-dipropionsäure, o-Xylylendiessigsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 887). *F.*: 168° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2578).

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. K_{P12} : 200—202° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2578). — Gibt beim Erwärmen mit Natrium in Toluol auf dem Wasserbad β,β' -o-Phenylen-dipropionsäure und wenig 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 1296).

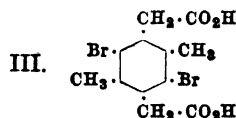
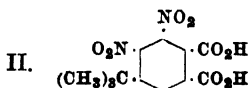
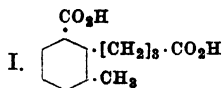
13. **β,β' -m-Phenylen-dipropionsäure, m-Xylylendiessigsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 888). K_{P15} : 197—198° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2583).

14. **β,β' -p-Phenylen-dipropionsäure, p-Xylylendiessigsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung von β,β' -p-Phenylen-dipropionsäure (H 888) (TITLEY, *Soc.* 1928, 2583). — Tafeln. *F.*: 69°.

15. **3-Methyl-benzol-carbonsäure-(1)-[γ -buttersäure]-(2), γ -[6-Methyl-2-carboxy-phenyl]-buttersäure** $C_{12}H_{14}O_4$, Formel I. Zur Konstitution vgl. MERCER, ROBERTSON, CAHN, *Soc.* 1935, 997; TETTWEILER, DRISHAUS, *A.* 520 [1935], 167. — *B.* Beim Schmelzen von Pikrotinsäure (Syst. Nr. 2619) mit Kaliumhydroxyd bei 280° (ANGELICO, MONFORTE, *G.* 53, 805; vgl. HOBREMAN, THILO, *Ar.* 1935, 439). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Benzol). *F.*: 138° (H., Th.), 132° (A., M.). Löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Äther, Ligroin, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester, Eisessig und Schwefelkohlenstoff (H., Th.). — Silbersalz $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Krystalle (aus Wasser) (A., M.; H., Th.).



16. **4-tert.-Butyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4-tert.-Butyl-phthalsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$.

5.6-Dinitro-4-tert.-butyl-phthalsäure $C_{12}H_{12}O_6N_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 6.7-Dinitro-5-tert.-butyl-hydrinden mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, *Chem. et Ind.* 6 [1921], 729). — Nadeln. *F.*: 223°.

17. **1.4-Dimethyl-benzol-diessigsäure-(2.5)** $C_{15}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.
3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-benzol-diessigsäure-(2.5), **3.6-Dibrom-p-xylo-diessigsäure-(2.5)** $C_{15}H_{12}O_4Br_2$, Formel III. B. Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-2.5-diäthyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,35) auf 140—170°, neben anderen Produkten (PHILLIPS, A. 428, 312). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich von 180° an unter Dunkelfärbung.

6. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{16}O_4$.

1. **2-Benzyl-butan-dicarbonsäure-(1.4)**, β -**Benzyl-adipinsäure** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Man oxydiert 1-Benzyl-cyclohexanol-(4) in Mengen von nicht mehr als 5 g mit 0,03%iger alkalischer Permanganat-Lösung bei 0°; Ausbeute ca. 35% (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, B. 60, 2606). — Krystalle (aus Wasser). F: 110—111°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Geht bei der Destillation in das Anhydrid (Syst. Nr. 2479) über. Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit PCl_5 und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol Tetralon-(1)-[β -propionsäure]-(3).

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl von wenig angenehmem Geruch. Kp_{14} : 220° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, B. 60, 2606).

2. **1-Phenyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1)**, **Butyl-phenyl-malonsäure** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

Amid-nitril, **Butyl-phenyl-cyanacetamid** $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(C_4H_9)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanessigsäure-amids und Butyljodid in siedendem Alkohol (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, Am. Soc. 47, 875). — F: 126°.

3. **1-Phenyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2)**, α -**Propyl- α' -phenyl-bernsteinsäure** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von α -Brom-valeriansäure-äthylester mit Natrium-benzylecyanid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, Am. Soc. 44, 182). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 213°. 100 g Wasser von 25° lösen 0,0211 g; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform.

4. **1-Phenyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3)**, **Äthyl- β -phenäthyl-malonsäure** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (DOX, Am. Soc. 46, 2845). — Bitter schmeckende Krystalle. F: 125° bis 126°; zersetzt sich bei ca. 160°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Äthylbromid auf β -Phenäthyl-malonsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung erst bei 40°, zuletzt bei Siedetemperatur (DOX, Am. Soc. 46, 2845). — Zähes Öl. Kp_{741} : 314—316°; Kp_2 : 148—150°. D^{25} : 1,0382.

5. **3-Methyl-1-phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)**, **Isobutyl-phenyl-malonsäure** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Amid-nitril, **Isobutyl-phenyl-cyanacetamid** $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(CN)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog Butyl-phenyl-cyanacetamid (s. o.) (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, Am. Soc. 47, 875). — F: 100°.

6. **3-Methyl-1-phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2)**, α -**Isopropyl- α' -phenyl-bernsteinsäure** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 889). B. Durch Kochen von α -Brom-isovaleriansäure-äthylester mit Natrium-benzylecyanid in Äther, Kochen des Äthylester-nitrils mit konz. Salzsäure und Erhitzen des entstandenen Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, Am. Soc. 44, 182). — 100 g Wasser von 25° lösen 0,206 g.

α -Isopropyl- α' -phenyl-bernsteinsäure- α' -nitril, α -Isopropyl- β -phenyl- β -cyan-propionsäure $C_{13}H_{16}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 889). B. s. bei der freien Säure. Entsteht ferner durch Kochen von α -Isopropyl- α' -phenyl-bernsteinsäure-dinitril mit wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge oder mit konz. Salzsäure (UPSON, THOMPSON, Am. Soc. 44, 182, 184). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 172° (unkorr.) (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk). — Sehr beständig gegen verseifende Mittel; wird erst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° zur Säure verseift.

α -Isopropyl- α' -phenyl-bernsteinsäure-dinitril, **3-Methyl-1-phenyl-1.2-dicyan-butan** $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3)_2$. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge das Mononitril (s. o.) (UPSON, THOMPSON, Am. Soc. 44, 184).

7. 3-Methyl-1-phenyl-butan-dicarbonsäure - (2.2), Isopropyl-benzyl-malonsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isopropylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Isopropylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (Dox, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — Siedet unter 12 mm Druck bei 170—180°.

8. 2-Methyl-4-phenyl-butan-dicarbonsäure - (2.3), α,α -Dimethyl- α' -benzyl-bernsteinsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Das H 889 beschriebene Präparat von MICHEL, SPITZAUER (*M.* 22, 1134) ist als α,α -Dimethyl- β -phenyl-glutarsäure (s. u.) zu formulieren (vgl. MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 252).

9. 3-Methyl-2-phenyl-butan-dicarbonsäure - (1.3), α,α -Dimethyl- β -phenyl-glutarsäure $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von MICHEL, SPITZAUER (*M.* 22, 1134) als α,α -Dimethyl- α' -benzyl-bernsteinsäure angesehenen Verbindung vom Schmelzpunkt 169° (H 889) zu (vgl. MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 252). — B. Durch Oxydation von δ -Oxo- γ,γ -dimethyl- β -phenyl-n-valeriansäure mit Permanganat in alkal. Lösung (*M.*, *J. pr.* [2] 116, 252). — F: 171—172°.

10. 3-Methyl-2-phenyl-butan-dicarbonsäure - (1.2), α -Isopropyl- α -phenyl-bernsteinsäure $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α -Isopropyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -amid $C_{15}H_{21}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von α -Isopropyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -nitril mit konz. Schwefelsäure (Höchstes Farbw., D.R.P. 389948; C. 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°¹⁾. — Gibt beim Schütteln mit Ammoniak [α -Isopropyl- α -phenyl-bernsteinsäure]-imid (Syst. Nr. 3221).

α -Isopropyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -nitril, β -Phenyl- β -cyan-isocaproinsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus der Natriumverbindung des Isopropylbenzylcyanids und Bromessigester in siedendem Äther (Höchstes Farbw., D.R.P. 389948; C. 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Kp_{14} : 175—185°. — Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure das Amid (s. o.).

11. Di- Δ^2 -cyclopentenyl-malonsäure $C_{13}H_{16}O_4 = \left[\begin{array}{c} HC:CH \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \right]_2 C(CO_2H)_2$. B.

Durch Verseifung des Diäthylesters mit Kaliumhydroxyd erst in siedendem Methanol, dann in Glycerin bei 140° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 521). — Krystalle (aus Benzol + etwas Äther). F: 184° (Zers.) bei langsamem Erhitzen. Schwer löslich in heißem Benzol. — Geht oberhalb des Schmelzpunkts in Di- Δ^2 -cyclopentenyl-essigsäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = (C_5H_9)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus der Natriumverbindung des Δ^2 -Cyclopentenyl-malonesters und 3-Chlor-cyclopenten-(1) in Toluol bei 90° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 519). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{20} : 185—186° (P., C.); Kp_{14} : 192—193° (v. BRAUN, MÜNCH, A. 465, 64).

7. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{18}O_4$.**1. 1-Phenyl-hexan-dicarbonsäure - (2.2), Butyl-benzyl-malonsäure** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Aus Butylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Butylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (Dox, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — Siedet unter 10 mm Druck bei 177—185°.

2. 6-Phenyl-hexan-dicarbonsäure - (2.5), α -Methyl- α' -benzyl-adipinsäure $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen von 1-Methyl-3-benzyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester mit 10%iger absolut-alkoholischer Kalilauge; die beiden Isomeren werden durch fraktionierte Krystallisation getrennt (CORNBERT, BORREL, *C. r.* 188, 921; *Bl.* [4] 47 [1930], 319). — Krystalle. F: 133—135°. — Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid rasch und quantitativ 1-Methyl-3-benzyl-cyclopentanon-(2).

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle. F: 103—106° (CORNBERT, BORREL, *C. r.* 188, 921; *Bl.* [4] 47 [1930], 319). — Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid langsam, aber mit guter Ausbeute, 1-Methyl-3-benzyl-cyclopentanon-(2).

¹⁾ Im Original wird für das Imid derselbe Schmelzpunkt angegeben.

3. **4-Methyl-1-phenyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2)**, α -Isobutyl- α' -phenyl-bernsteinsäure $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch 24—30-stdg. Erhitzen des Dinitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—140° (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 183, 188). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 183,4°. 100 g Wasser von 25° lösen 0,133 g; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther und Chloroform.

Dinitril, 4-Methyl-1-phenyl-1.2-dicyan-pentan $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Bei der Einw. von Isovaleraldehyd-cyanhydrin auf Benzylcyanid in Natrium-methylat-Lösung (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 182). — Krystalle (aus verd. Methanol).

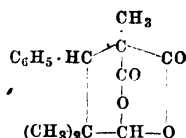
4. **4-Methyl-1-phenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.2)**, **Isobutyl-benzyl-malonsäure** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isobutylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Isobutylhalogenid in Natrium-äthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — K_{p10} : 177—187°.

5. **3-Phenyl-hexan-dicarbonsäure-(3.4)**, α, α' -Diäthyl- α -phenyl-bernsteinsäure $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

α, α' -Diäthyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -nitril $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen von Natrium-äthylphenylacetonnitril mit α -Brom-buttersäure-äthylester in Äther (Höchstler Farb., D.R.P. 389948; C. 1924 II, 890; *Frdl.* 14, 1258). — K_{p10} : 180°. — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wäbr. Ammoniak unter Druck auf 120° α, α' -Diäthyl- α -phenyl-bernsteinsäure-imid.

6. **2-Methyl-3-phenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.4)**, α, α, α' -Trimethyl- β -phenyl-glutarsäure $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Aus dem Dilacton nebenstehender Formel (Syst. Nr. 2764) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 261). — Nadeln und Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 169°.



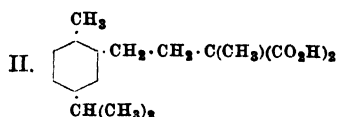
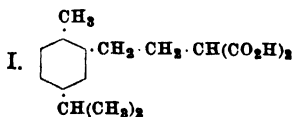
8. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{20}O_4$.

1. **5-Methyl-1-phenyl-hexan-dicarbonsäure-(2.2)**, **Isoamyl-benzyl-malonsäure** $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_4H_{11}$. B. Aus Isoamylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Isoamylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — Siedet unter 10 mm Druck bei 180—190°.

2. **2-Methyl-3-phenyl-hexan-dicarbonsäure-(2.4)**, α, α -Dimethyl- α' -äthyl- β -phenyl-glutarsäure $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Bei der Oxydation von δ -Oxy- γ, γ -dimethyl- α -äthyl- β -phenyl-valerolacton mit Permanganat (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 267). — Tafeln (aus Wasser). F: 189,5°.

3. **3-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1)**, **[2-Methyl-5-isopropyl- β -phenäthyl]-malonsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, Formel I.



Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus 1-Methyl-2-[β -brom-äthyl]-4-isopropyl-benzol und Natriummalonester in siedendem Benzol (RUZICKA, MINGAZZINI, *Helv.* 5, 713). — Dickflüssiges Öl. K_{p12} : 200—210°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Destillieren der entstandenen Dicarbonsäure im Vakuum γ -[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure.

9. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{22}O_4$.

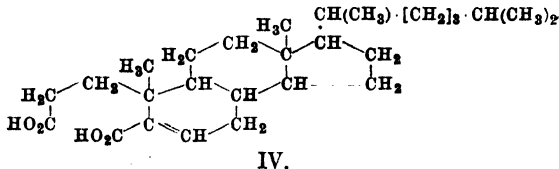
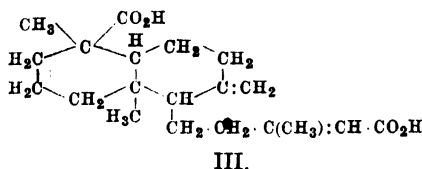
4. **[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-butan-dicarbonsäure-(2.2)**, **Methyl-[2-methyl-5-isopropyl- β -phenäthyl]-malonsäure** $C_{16}H_{22}O_4$, Formel II.

Diäthylester $C_{20}H_{26}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus 1-Methyl-2-[β -brom-äthyl]-4-isopropyl-benzol und Natrium-methylmalonsäure-diäthylester in

siedendem Benzol, neben anderen Produkten (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* 5, 372). — Dickflüssiges Öl. Kp_{12} : 205°. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und Destillieren der entstandenen Dicarbonsäure im Vakuum α -Methyl- γ -[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure.

10. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{30}O_4$.

1.10-Dimethyl-5-[γ -methyl- δ -carboxy- γ -butenyl]-6-methylen-dekahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), Agathendisäure, Agathensäure $C_{30}H_{30}O_4$, Formel III. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, HOSKING, *Helv.* 14 [1931], 207; R., JACOBS, *R.* 57 [1938], 509, 513; R., BERNOLD, TALLICHET, *Helv.* 24 [1941], 223; R., B., *Helv.* 24, 931, 1167; ZEISS,



Chem. Reviews 42 [1948], 176; R., ZWICKY, JEGGER, *Helv.* 31 [1948], 2143. — V. Im äther. Auszug von Weichmanilakopal, Hartmanilakopal und Kaurikopal, die von verschiedenen Agathis-Arten abstammen (RUZICKA, HOSKING, *A.* 469, 152, 154, 156); ältere Literatur über die Harzsäuren der genannten Kopale s. bei R., H., *A.* 469, 148—152. Isolierung aus den Kopalen: R., H., *A.* 469, 166—182. — Prismen (aus Methanol). Rhombisch (GOEDHART, *A.* 469, 182). F : 203—204° (R., H., *A.* 469, 170). $[\alpha]_D$: +56,1° (Alkohol; $p = 3,5$) (R., H.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Noragathensäure (S. 374) (R., H., *A.* 469, 188). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin oder Platinoxid in Eisessig oder Essigester Tetrahydroagathendisäure (S. 575) (R., H., *A.* 469, 186).

Agathendisäure-dimethylester $C_{22}H_{34}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_{12}(CH_3)_2 : (CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz der Agathendisäure und Methyljodid in siedendem absolutem Äther (RUZICKA, HOSKING, *A.* 469, 184). — Zähflüssige Masse. $Kp_{0,6}$: 196—198°. Ein von Hartmanilakopal ausgehend gewonnenes Präparat zeigte D_4^{20} : 1,076; n_D^{20} : 1,5178; $[\alpha]_D$: +61,2° (Alkohol; $p = 7,3$).

11. Dicarbonsäuren $C_{27}H_{44}O_4$.

Dicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4$ aus Cholesterin, Dielssäure, Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine. [GRIMM]

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. α -Phenyl-äthylen- α,β -dicarbonsäure $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$.

α -Phenyl-äthylen- α,β -dicarbonsäure- α -amid- β -hydroxylamid, Zimthydroxamsäure- β -carbonsäureamid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot NH_2) : CH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Kaliummethylat-Lösung auf 3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) unter Kühlung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure bei -10° (NEBER, PAESCHKE, *B.* 59, 2142, 2145). — Gelbe Krystalle mit 1 H_2O . Läßt sich nicht umkrystallisieren; wird beim Kochen mit Aceton und anschließenden Trocknen bei 90° wasserfrei. Die wasserhaltige Substanz verfärbt sich von 170° an und zersetzt sich bei 180—185°. Unlöslich in hydroxylfreien organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Aufnehmen in verd. Sodalösung und sofortigen Ansäuern bei 0° das Anhydrid der Zimthydroxamsäure- β -carbonsäure (Syst. Nr. 4298). Liefert bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge auf 70—80° und folgendem Behandeln mit verd. Schwefelsäure bei 0° Phenylmaleinsäure-anhydrid.

2. β -Phenyl-äthylen- α,α -dicarbonsäure, Benzylidenmalonsäure, Benzal-malonsäure $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ (H 891; E I 389). Zur Bildung aus Benzaldehyd, Malonsäure und alkoh. Ammoniak (H 891) vgl. BOEHM, *Ar.* 1929, 708, 714; vgl. a. RODONOW, *Am. Soc.* 51, 851. — Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen auf 150° Zimtsäure; beim Kochen mit Salzsäure entsteht daneben (nicht charakterisierte) β -Amino- β -phenyl-propionsäure (R.). Beim Erhitzen des Silbersalzes im Vakuum erhält man Phenylacetylen und wenig Zimtsäure (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 317 Anm. 1). Benzalmalonsäure liefert bei der Ozonisierung

in Essigester bei -20° und nachfolgenden Spaltung mit Wasser Benzaldehyd bzw. Benzoesäure und Mesoxalsäure (SCHEIBER, HOFFER, B. 53, 907). Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf das Silbersalz in Benzol entsteht polymeres Benzalmalonsäureanhydrid (s. u.) (ST., SCHN., *Helv.* 6, 319).

Ammoniumsalz. B. Aus Benzalmalonsäure und alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (BOEHM, *Ar.* 1929, 714). Nadeln (aus Alkohol). F: $161-163^{\circ}$ (Zers.) (BOEHM), 148° (RODIONOW, *Am. Soc.* 51, 851). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (R.). — Uranylsalz $\text{UO}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. Citronengelbes mikrokristallinisches Pulver. Bräunt sich bei ca. 250° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109 [1919], 242, 270). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Wird durch Schwefelammonium zersetzt.

Äthylaminsalz $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. B. Bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäure und 15%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (RODIONOW, *Am. Soc.* 51, 851; vgl. BOEHM, *Ar.* 1929, 707). Krystalle (aus Alkohol). F: $163-164^{\circ}$ (Zers.) (R.).

Polymeres Benzalmalonsäureanhydrid $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3)_x$. B. Bei mehrstündigem Schütteln von benzalmalonsäurem Silber mit einer Lösung von Oxalylchlorid in Benzol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 319). — Schwach gelbliches, sehr hygroskopisches amorphes Pulver (aus Benzol + Petroläther). — Zersetzt sich beim Aufbewahren, auch im zugeschmolzenen Rohr, oder beim Erwärmen auf $50-60^{\circ}$ unter Kohlendioxyd-Entwicklung und Bildung harziger Produkte; bei ca. 100° erhält man ein braunes Öl.

Benzalmalonsäure - dimethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ (H 892; E I 389). Darstellung durch Kochen von Malonsäuredimethylester mit käuflichem, Benzoesäure enthaltendem Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin in Benzol: ALLEN, SPANGLER, *Org. Synth.* 25 [1945], 43. — Kp_{15} : $174-177^{\circ}$ (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2126); Kp_{10} : $169-171^{\circ}$; Kp_2 : $143-146^{\circ}$ (A., Sp.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther Benzylmalonsäure-dimethylester und geringere Mengen der beiden stereoisomeren 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylester (S. 735) (BACHER, B. 61, 545; J. pr. [2] 120, 311, 328). Beim Kochen mit 1 Atom Kalium in Toluol in Wasserstoff-Atmosphäre bildet sich eine Kaliumverbindung, die bei der Zersetzung mit verd. Salzsäure in hochschmelzenden 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylester übergeht (BACHER, J. pr. [2] 120, 314, 331). Gibt bei Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,49) bei -15° bis -10° ca. 67% 4-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester (S. 641) sowie 30% 2-Nitro- und 3% 3-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren) (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2130). Bei der Einw. von Isobutyraldehyd und Natriummethylat-Lösung entsteht $[\gamma\text{-Oxo-}\beta\text{-}\beta\text{-dimethyl-}\alpha\text{-phenyl-propyl}]\text{-malonsäure-dimethylester}$ (Syst. Nr. 1340) (MEERWEIN, J. pr. [2] 116, 248).

Benzalmalonsäure - diäthylester, Benzalmalonester $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (H 892; E I 389). Darstellung durch Kochen von Malonester mit käuflichem, Benzoesäure enthaltendem Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin in Benzol: ALLEN, SPANGLER, *Org. Synth.* 25 [1945], 42. — Kp_{14} : 180° (VOGEL, *Soc.* 1928, 1019); Kp_{10} : $179-181^{\circ}$; Kp_2 : $140-142^{\circ}$ (A., Sp.). D_4^{25} : 1,1049 (unterkühlt); D_4^{20} : 1,0708; D_4^{15} : 1,0528; Oberflächenspannung bei $19,8^{\circ}$ (unterkühlt): 38,70, bei $61,2^{\circ}$: 34,42, bei $84,3^{\circ}$: 32,17 dyn/cm (V., *Soc.* 1928, 2031). n_D^{25} : 1,5380 (unterkühlt) (V., *Soc.* 1928, 1019). — Reduziert alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung oder Methylenblau (WEST, J. *biol. Chem.* 66, 68). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther außer Benzylmalonsäure-diäthylester (HENLE, A. 348, 29) dl- und meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (V., *Soc.* 1928, 1019). Liefert beim Kochen mit ca. 1 Mol Phenylnitromethan und Natriumäthylat in 95%igem Alkohol $[\beta\text{-Nitro-}\alpha\text{-}\beta\text{-diphenyl-äthyl}]\text{-malonsäure-diäthylester}$ und geringe Mengen 3.4.5-Triphenyl-isoxazol (Syst. Nr. 4204); bei längerem Kochen mit 2 Mol Phenylnitromethan entsteht hauptsächlich 3.4.5-Triphenyl- Δ^2 -isoxazolinoyd (Syst. Nr. 4203) neben 3.4.5-Triphenyl-isoxazol, $[\beta\text{-Nitro-}\alpha\text{-}\beta\text{-diphenyl-äthyl}]\text{-malonsäure-diäthylester}$ und geringen Mengen Stilben (KÖHLER, BARRETT, *Am. Soc.* 48, 1772). Benzalmalonester reagiert mit N.N-Dimethyl-p-phenyldiamin unter Bildung von N.N-Dimethyl-N'-benzyliden-p-phenyldiamin (WAYNE, COHEN, *Soc.* 127, 459).

H 893, Z. 2—3 v. o. statt „6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidin-dihydrat-carbonsäure-(5)-äthylester“ lies „6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidin-tetrahydrat-carbonsäure-(5)-äthylester“.

Benzalmalonsäure - di-l-menthylester $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$. B. Durch Erhitzen von Malonsäure-di-l-menthylester mit Benzaldehyd und wenig Piperidin auf 100° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 127, 459). — Nadeln (aus Alkohol). F: $94,5-95,5^{\circ}$. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad $[\alpha\text{-Anilino-benzyl}]\text{-malonsäure-di-l-menthylester}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$.

Benzalmalonsäure-mononitril, Benzylidencyanessigsäure, α -Cyan-zimtsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 893; E I 389). Darst. Durch Kondensation von Benzaldehyd

mit rohem cyanessigsäurem Alkali in verd. Natronlauge oder bei Gegenwart von Anilinhydrochlorid und genügend Salzsäure, um die Hälfte der Cyanessigsäure in Freiheit zu setzen (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1700, 1701). — Leicht löslich in verd. Ammoniak; die Lösung gibt mit überschüssiger Mineralsäure keinen Niederschlag, mit konz. Natronlauge eine Fällung des Natriumsalzes (L., McR.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° Benzylcyanessigsäure; bei 45° entsteht eine Verbindung (β,β' -Diphenyl-adipinsäuredinitril?) vom Schmelzpunkt 171,5° (Prismen aus Alkohol), die beim Kochen mit isoamylalkoholischer Kalilauge Ammoniak abgibt und beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in ein bei 220° schmelzendes Produkt übergeht (BAKER, L., *Soc.* 125, 2334). Wird durch konz. Schwefelsäure oder rauchende Salzsäure nicht verseift (L., McR.). Gibt mit $NaHSO_3$ eine leicht lösliche, durch Alkali wieder zerlegbare Additionsverbindung (L., McR.). Bei der Umsetzung des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid in essigsaurer oder neutraler Lösung und nachfolgenden Hydrolyse erhält man je nach den Reaktionsbedingungen und der Art der Aufarbeitung Phenylbernsteinsäure (L., McR., *Soc.* 121, 1704, 1705), Phenylbernsteinsäure und [α -Carboxy-benzyl]-malonsäure (L., McR.) oder β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-n-valeriansäure und eine Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$ (s. u.) (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 158, 161); unter den Zwischenprodukten der Reaktion wurde eine Verbindung $C_{16}H_9O_3N(?)$ (Nadeln aus Isoamylalkohol; F: 189° [Zers.]) beobachtet (L., McR.). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 415. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1703).

Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$. B. Neben β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-valeriansäure beim Schütteln eines Gemisches aus 50 g α -Cyan-zimtsäure, 11,5 g Natriumhydroxyd, 37,6 g Kaliumcyanid und 300 cm³ Eiswasser und Erwärmen des beim Ansäuern ausfallenden Produkts mit Methanol bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 161). Neben anderen Produkten aus Benzaldehyd, chloressigsäurem Natrium und Kaliumcyanid in Wasser (H., *J. pr.* [2] 113, 212, 224). — Plättchen (aus Essigester oder Methanol). F: 198° (H., *J. pr.* [2] 119, 161, 170). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigester (H., *J. pr.* [2] 119, 170). — Färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien violett; in Gegenwart von Alkohol entsteht eine indigoblaue Lösung, die an der Luft rotbraun wird und beim Ansäuern Blausäure entwickelt (H., *J. pr.* [2] 119, 171). Wird durch siedendes Barytwasser zu einer Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ oder $C_{18}H_{16}N_2$ (s. u.) hydrolysiert (H., *J. pr.* [2] 119, 171). Beim Kochen mit starken Mineralsäuren erhält man eine bei 156° schmelzende Verbindung (Prismen aus Äther; schwer löslich in Sodalösung), die bei kurzem Erwärmen mit Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern in eine Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt (Plättchen aus verd. Methanol) übergeht (H., *J. pr.* [2] 119, 171).

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ oder $C_{18}H_{16}N_2$. B. s. o. — Schwach grünlichblaue Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 165° rot; zersetzt sich bei 194—197° (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 171).

Benzalmalonsäure-methylester-nitril, Benzylidencyanessigsäure-methylester, α -Cyan-zimtsäure-methylester $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 893). Liefert mit Kaliumcyanid in siedendem wäßrigem Alkohol β -Phenyl- α,β -dicyan-propionsäure-methylester (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2835).

Benzalmalonsäure-äthylester-nitril, Benzylidencyanessigester, α -Cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Feste Form (H 894; E I 390). Zur Bildung aus der Säure und alkoh. Salzsäure (H 894) vgl. BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 127, 563. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in wäBr. Alkohol + Essigester ein dickflüssiges Öl der Zusammensetzung $C_{24}H_{29}O_4N$, das bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure und weiteren Aufarbeitung in α -Formyl-hydrozimtsäure-äthylester und β -Amino- α -benzyl-propionsäure übergeht (RUPE, PIEFER, *Helv.* 12, 646; vgl. R., HECKENDORN, *Helv.* 9, 983); als Nebenprodukt treten geringe Mengen einer Verbindung $C_{24}H_{31}O_4N(?)$ auf, deren Oxalat 2 $C_{24}H_{31}O_4N + H_2C_2O_4$ bei 210° schmilzt (R., HE.). Liefert bei der Ozonisierung in Tetrachlorkohlenstoff bei -20° und nachfolgenden Spaltung mit Wasser Benzaldehyd, Benzoesäure und Mesoxalsäure-äthylester-nitril (SCHEIBER, HOPFER, *B.* 53, 908). Bei der Einw. von Natriumcyanid in siedendem Alkohol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure entsteht β -Phenyl- α,β -dicyan-propionsäure-äthylester (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 127, 563).

Benzalmalonsäure-amid-nitril, Benzylidencyanacetamid, α -Cyan-zimtsäure-amid $C_{10}H_7ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 895). Zur Bildung aus Cyanacetamid und Benzaldehyd vgl. noch DAY, THORPE, *Soc.* 117, 1468, 1473.

Benzalmalonsäure-dinitril, Benzalmalonitril $C_{10}H_7N_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CN)_2$ (H 895). B. Aus Malonitril und Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol (OESTLING, *Oef. Fi.* 57, Nr. 11, S. 7; C. 1921 I, 613) oder in tert.-Amylalkohol (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2828, 2830). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 88° (Oe.), 83,5—84° (korr.) (C., Sr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Methylacetat, löslich in höheren Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (C., Sr.). Löst

sich in NaHSO_3 -Lösung bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rasch unter Bildung einer Additionsverbindung (C., St.). — Liefert bei kurzem Kochen mit Kaliumcyanid in wäBr. Alkohol und Zerlegung des entstandenen Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan (C., St., *Am. Soc.* 50, 2832). — Reizt die Schleimhäute (C., St., *Am. Soc.* 50, 2830).

2-Chlor-benzylidenmalonsäure-dinitril $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2$. B. Aus 2-Chlor-benzaldehyd und Malonitril bei Gegenwart von wenig Piperidin in tert.-Amylalkohol (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2828, 2830). — Krystalle (aus Alkoholen, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 95—96° (korr.). Löst sich leicht in NaHSO_3 -Lösung. — Pharmakologische Wirkung: C., St., *Am. Soc.* 50, 2829.

2-Nitro-benzylidenmalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H 895; E I 390). B. Durch Umsetzung von [2-Nitro-benzyliden]-anilin mit Malonsäure in Alkohol, Auflösen des entstandenen Anilinsalzes in Sodalösung und Ansäuern mit Salzsäure (BOEHM, *Ar.* 1929, 709). — F: 161—162° (Zers.). — Saures Kaliumsalz. Blättchen. — Anilinsalz s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Dimethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. s. u. bei 4-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester. Entsteht ferner beim Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäure-dimethylester und etwas Piperidin auf 60° (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2127). — F: 65—66°.

Äthylester-nitril, 2-Nitro-benzylidencyanessigsäure-äthylester, 2-Nitro- α -cyan-zimtsäure-äthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 896). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol 2-Amino-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (RUPE, HECKENDORN, *Helv.* 9, 985).

3-Nitro-benzylidenmalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H 896). B. Analog 2-Nitro-benzylidenmalonsäure (s. o.) (BOEHM, *Ar.* 1929, 710). — Nadeln. F: 209—210° (Zers.).

Dimethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. s. u. bei 4-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester. Entsteht ferner beim Erwärmen von 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure-dimethylester mit wenig Piperidin auf 60° (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2127). — F: 99—100°.

Diäthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (H 896). Kinetik der Reaktion mit Brom in monochromatischem Licht (488,5 m μ) in Tetrachlorkohlenstoff: GHOSH, BASU, *J. indian chem. Soc.* 4, 375—386; C. 1928 I, 650; in Schwefelkohlenstoff: GH., B., BHATTACHARYYA, *J. indian chem. Soc.* 5, 183—190; C. 1928 II, 1065.

Dinitril $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2$. B. Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Malonitril bei Gegenwart von wenig Piperidin in Alkohol (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2828). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkoholen). F: 104,5—105° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, löslich in höheren Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. Löst sich leicht in NaHSO_3 -Lösung. — Reizt zum Niesen.

4-Nitro-benzylidenmalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H 897). B. Analog 2-Nitro-benzylidenmalonsäure (s. o.) (BOEHM, *Ar.* 1929, 709). — F: 285—286°. — Saures Kaliumsalz. Nadeln. — Anilinsalz s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Dimethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Neben geringeren Mengen 2-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester und wenig 3-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester beim Eintragen von Benzalmalonsäure-dimethylester in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2130). Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure-dimethylester auf 60° bei Gegenwart von Piperidin (B., E., *Soc.* 1927, 2126). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 136—137°.

3. β -[2-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-carbonsäure-(2), 2-Carboxy-zimtsäure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 898; E I 390). B. Bei der Oxydation von β -Naphthol oder von 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (BIGIARI, CERCHIALI, *R. A. L.* [5] 31 II, 28). Bei der Verseifung von 2-Carboxy-zimtsäurenitril mit siedender verdünnter Natronlauge (BECKMANN, LIESCHE, *B.* 56, 7; EDWARDS, *Soc.* 1926, 816). — Prismen (aus Alkohol). F: 205° (ROWE, HAIGH, PETERS, *Soc.* 1936, 1104), 203° (BÖSEKEN, SLOOFF, *R.* 49 [1930], 100; NEUNHÖFFER, KÖLBEL, *B.* 68 [1935], 258), 200° (Br., Cr., *R. A. L.* [5] 81 II, 28), 197° (TITLEY, *Soc.* 1928, 2576), 184° (Br., L.), 183—184° (EHRlich, BENEDIKT, *M.* 9 [1888], 528; BÖE., v. KÖNIGSFELDT, *R.* 54 [1935], 314). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam β -[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure (Br., L., *B.* 56, 7; Tr., *Soc.* 1928, 2576).

2-Carboxy-zimtsäurenitril, Zimtsäurenitril-carbonsäure-(2) $C_{10}H_7O_2N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$. Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung $C_{10}H_7O_2N$ aus 4-Nitro-benzol-diazocyanid-(1) und β -Naphthol (H 16, 56) zu (BECKMANN, LIESCHE, B. 56, 8). — B. Beim Behandeln von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Acetanhydrid und Chlorwasserstoff in Eisessig in der Kälte (BE., L., B. 56, 6) oder mit Benzolsulfochlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BE., L.). Beim Kochen von Zimtsäurenitril-carbonsäurechlorid-(2) (E I 390) mit Wasser (BE., L., B. 56, 6). Durch Verdampfen einer Lösung von [Phthalidyl-(3)]-essigsäurenitril in Natronlauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Vakuum auf 200° (EDWARDS, Soc. 1926, 816). — Hellgelbes mikrokristallinisches Pulver (aus Wasser). F: 179° (BE., L.), 169° bis 172° (E.). — Natriumsalz. Schwer löslich in verd. Alkohol (BE., L.). — Kaliumsalz. Schwer löslich in verd. Alkohol (BE., L.). — Silbersalz $AgC_{10}H_6O_2N$. Lichtempfindlicher Niederschlag (aus wäßrig-alkoholischem Ammoniak) (BE., L.). — Bariumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol) (BE., L.).

Niedrigschmelzende 2-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Wird von EDWARDS (Soc. 1926, 814) als Derivat der cis-Zimtsäure („o-Cyan-allozimtsäure“) angesehen. — B. Durch Erwärmen von niedrigerschmelzendem [1-Nitroso-naphthyl-(2)]-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit 8%iger Natronlauge auf 60° (EDWARDS, Soc. 1926, 815). Durch Erwärmen von 1-Nitroso-naphthol-(2) (E II 7, 647) mit Natronlauge auf 70 – 80° , Eintragen von p-Toluolsulfochlorid und kurzes Erhitzen auf 100° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 411955; C. 1925 II, 93; Fndl. 15, 263; vgl. a. E., Soc. 1926, 815; DAVIES, POOLE, Soc. 1927, 2662). — Nadeln (aus Wasser). F: 137° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER; E.; D., P.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bei 1 mm Druck in die hochschmelzende Form und geringe Mengen anderer Produkte über (D., P., Soc. 1927, 2663). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Sodalösung an Bleielektroden 2-Cyan-hydrozimtsäure (E., Soc. 1926, 816). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf 90 – 95° nicht näher beschriebenes Zimtsäure-carbonsäureamid-(2) $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, das beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in 2-Amino-zimtsäure (F: 158°) übergeht (I. G. Farbenind., D.R.P. 440052; C. 1927 I, 1526; Fndl. 15, 262). Bei mehrstündigem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure erhält man [Phthalidyl-(3)]-essigsäure (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 416073; C. 1925 II, 1806; Fndl. 15, 267). Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht Phthalimidin-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 3366) (ROWE, HAIGH, PETERS, Soc. 1936, 1101, 1104; vgl. EDWARDS, Soc. 1926, 816).

Hochschmelzende 2-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 898; E I 390). B. Aus dem Natriumsalz des 1-Nitroso-naphthols-(2) [Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1)] bei 2-stdg. Erhitzen mit Nitrobenzol auf 205° ; Ausbeute ca. 36% (DAVIES, POOLE, Soc. 1927, 2661). Beim Erhitzen der niedrigschmelzenden 2-Cyan-zimtsäure über den Schmelzpunkt bei 1 mm Druck (D., P., Soc. 1927, 2663). Durch Erwärmen von höherschmelzendem [1-Nitroso-naphthyl-(2)]-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit 8%iger Natronlauge auf 60° (EDWARDS, Soc. 1926, 815). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 256° (Zers.) (E.; D., P.). Sublimiert fast unzersetzt bei 225° und 1 mm Druck (D., P.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Phthalimidin-essigsäure-(3) (ROWE, HAIGH, PETERS, Soc. 1936, 1101, 1104; vgl. dazu E., Soc. 1926, 816). Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen (D., P.).

2-Cyan-zimtsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$. B. Durch Erwärmen von niedrigschmelzender 2-Cyan-zimtsäure (s. o.) mit Thionylchlorid (DAVIES, POOLE, Soc. 1927, 2663). — Nadeln (aus Benzin). F: 50° . Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Dichloräthylen, schwer in kaltem Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Methanol oder Alkohol die entsprechenden Ester der [Phthalidyl-(3)]-essigsäure.

Zimtsäurenitril-carbonsäureamid-(2) $C_{10}H_8ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$. B. Aus Zimtsäurenitril-carbonsäurechlorid-(2) (E I 390) und Ammoniak in Äther (BECKMANN, LIESCHE, B. 56, 6). — Krystalle (aus Benzol). F: 207° .

4. β -[3-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-carbonsäure-(3), 3-Carboxy-zimtsäure $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (E I 391). B. Aus Isophthalaldehydsäure und Malonsäure in Eisessig oder Pyridin (TITLEY, Soc. 1928, 2580). — Nadeln. F: 275° (korr.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung β -[3-Carboxy-phenyl]-propionsäure.

5. β -[4-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-carbonsäure-(4), 4-Carboxy-zimtsäure $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 898; E I 391). B. Aus Terephthalaldehydsäure und Malonsäure in Eisessig oder Pyridin (TITLEY, Soc. 1928, 2581). — Pulver. Sublimiert bei ca. 350° ; F: 358° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung β -[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 52° (TITLEY, Soc. 1928, 2581).

2. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. **3-Phenyl-propen-(2)-dicarbonsäure-(1.2), Benzylidenbernsteinsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Höher schmelzende Form, γ -Phenyl-itaconsäure (H 899; E I 391). *B.* In ca. 35%iger Ausbeute bei 3-stdg. Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit 1 Mol Benzaldehyd und 2,5 Mol alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther (STOBBE, LJUNGBERG, FREYBERG, *B.* 59, 270, 271).

2. **3-Phenyl-propen-(2)-dicarbonsäure-(1.1), Styrylmalonsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Styrylcyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 901). Auffassung als Gleichgewichtsgemisch mit untergeordneten Mengen β -Phen-äthyliden-cyanessigsäure-äthylester: Linstead, Williams, *Soc.* 1926, 2740. — *B.* Aus Phenylacetaldehyd und Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin bei Zimmertemperatur; mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel entsteht β -Oxy- γ -phenyl- α -styryl-butyronitril(?) als Nebenprodukt (L., W., *Soc.* 1926, 2745). — Bewegliches Öl. Wird beim Aufbewahren zähflüssig. K_{p16} : 192°. $D_{17.5}^{20}$: 1,0912. $n_D^{17.5}$: 1,5364. — Ist beständig gegen Ozon und alkal. Permanganatlösung. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht Benzoesäure. Umwandlung in γ -Phenyl- α -cyan-butylolacton (H 901—902) erfolgt auch bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure und bei Versuchen zur Methylierung in Gegenwart von fein verteiltem Natrium in Äther. Beim Behandeln mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak bei 0° erhält man das Monoammoniumsalz des 2,6-Dioxy-4-benzyl-3,5-dicyan-pyridins und je nach den Bedingungen wechselnde Mengen γ -Phenyl- α -cyan-butylamid und Cyanacetamid.

Amid-nitril, Styrylcyanessigsäure-amid $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. Vgl. dazu den nachstehenden Artikel.

3. **3-Phenyl-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1), β -Phenäthyliden-malonsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$.

Amid-nitril, β -Phenäthyliden-cyanacetamid, γ -Phenyl- α -cyan-crotonsäure-amid $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. Ist in Analogie zu den Betrachtungen von Linstead, Williams (*Soc.* 1926, 2740) vielleicht als Styrylcyanessigsäure-amid $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ zu formulieren. — *B.* Beim Schütteln von Cyanacetamid und Phenylacetaldehyd in verd. Alkohol in Gegenwart von wenig Kalilauge oder Piperidin, neben wenig β -Benzyl- α - α' -dicyan-glutar-säure-diamid (KON, STEVENSON, *Soc.* 119, 93; ST., THORPE, *Soc.* 121, 1720). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 207° (ST., TH.).

4. **4-Methyl-benzylidenmalonsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit wäbrg-alkoholischer Kalilauge (CHRZASZCZEWSKA, *Roczniki Chem.* 5, 61; *C.* 1926 II, 2905). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 184—185° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus *p*-Toluylaldehyd und Malonsäure-diäthylester in Gegenwart von Piperidin (CHRZASZCZEWSKA, *Roczniki Chem.* 5, 59; *C.* 1926 II, 2905). — Rhomben. *F.*: 46—47°. D_4^{20} : 1,0559; D_4^{20} : 1,0511. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

5. **3-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)** $C_{11}H_{10}O_4 =$

$C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{array}$. *cis*-Form (H 903). *F.*: 175—176° (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1243). —

Liefert bei längerer Einw. von überschüssigem Brom in wäbr. Lösung bei 50° im Tageslicht 1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (FEIST, CHEN, *B.* 59, 2708). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 und 1 Mol Brom bei 125—140° im Bogenlicht und Eintragen des Reaktionsprodukts in kaltes Methanol 1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monomethylester und -dimethylester (H., TH.); bei Anwendung von 2 Mol Brom und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser bildet sich wahrscheinlich 1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (H., TH.; vgl. dazu F., CH.); aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 , Behandlung mit 1 Mol Brom in Gegenwart von Jod und Eisenspänen bei 120—130° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit kaltem Methanol führt zu einem amorphen Produkt der annähernden Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_4Br_2$ (?) (H., TH.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C_3H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 904). Bei Einw. von überschüssigem Brom bei 180° in Gegenwart von PCl_5 , Jod und Eisen wird weniger als 1 Atom Brom eingeführt (FEIST, CHEN, *B.* 59, 2708).

1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{11}H_9O_4Br = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{l} \text{CBr} \cdot CO_2H \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array}$

B. Aus 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Wasser bei 50° im Tageslicht (FEIST, CHEN, *B.* 59, 2708) oder durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom im Bogenlicht bei 125—140° und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1244). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227—228° (H., TH.), 226° (F., CH.). Löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin (F., CH.). — Liefert bei der Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (F., CH.). Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit 50%iger alkoholischer oder wäßriger Kalilauge unverändert (F., CH.). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht 3-Phenyl-cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (F., CH.).

Monomethylester $C_{12}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{l} \text{CBr} \cdot CO_2H \\ \text{CH} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$ oder $C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{l} \text{CBr} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \text{CH} \cdot CO_2H \end{array}$

B. Neben dem Dimethylester durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und 1 Mol Brom auf 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) im Bogenlicht bei 125—140° und Eingießen des Reaktionsprodukts in kaltes Methanol (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1244). — F: 175—176°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer oder alkoholischer Kalilauge 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2).

Dimethylester $C_{13}H_{13}O_4Br = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{l} \text{CBr} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \text{CH} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$ *B. s. o. beim Monomethylester.* —

Öl. Erstarrt in Kältemischung und wird bei Zimmertemperatur wieder flüssig (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1244). Zersetzt sich bei der Destillation.

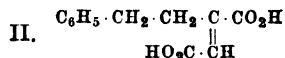
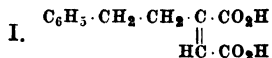
3. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. 4-Phenyl-buten-(1 oder 2)-dicarbonsäure-(1.3), α (oder γ)-Benzyl-glutaconsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Niedrigerschmelzende Form (E I 392).

E I 392, Textzeile 17—16 v. u. streiche die Worte „löst 6-Chlor-3 (oder 5)-benzyl-pyron-(2) in Kalilauge oder man“.

2. 4-Phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form, [β -Phenäthyl]-maleinsäure, Formel I. *B.* Durch Behandlung von γ -Phenyl- α -acetyliden-buttersäure mit alkal. Hypochlorit-Lösung und Reduktion des überschüssigen Hypochlorits mit Arsen(III)-oxyd (CORDIER, *C. r.* 186, 870, 871; *A. ch.* [10] 15 [1931], 250); bei der Reduktion des Hypochlorits mit $NaHSO_3$ entsteht daneben wenig [β -Phenäthyl]-fumarsäure (C.). Läßt sich als schwer lösliches Mononatriumsalz isolieren (C.). — F: 104°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Benzol. — Lagert sich bei der Einw. von Sulfid in geringem Umfang in [β -Phenäthyl]-fumarsäure um; verbindet sich teilweise mit Sulfid zu einer Sulfonsäure. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam [β -Phenäthyl]-bernsteinsäure. Liegt in saurer Lösung bereits teilweise als [β -Phenäthyl]-maleinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2480) vor. Das Anhydrid entsteht quantitativ beim Behandeln mit Acetanhydrid bei 100°. — Mononatriumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.



b) Höhereschmelzende Form, [β -Phenäthyl]-fumarsäure, Formel II. *B. s. im vorangehenden Abschnitt.* — F: 202° (CORDIER, *C. r.* 186, 871; *A. ch.* [10] 15 [1931], 259). Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in siedendem Benzol; in Wasser viel schwerer löslich als [β -Phenäthyl]-maleinsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam [β -Phenäthyl]-bernsteinsäure. Gibt kein Anhydrid.

***3. 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1), δ -Phenyl- β -butylen- α,α -dicarbonsäure, $\Delta\beta$ -Dihydro-cinnamylidenmalonsäure** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 905). Zur Darstellung durch Reduktion von Cinnamylidenmalonsäure mit Natriumamalgam vgl. QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 517; STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 707. v. AUWERS, MÜLLER (*A.* 484, 174) erhielten nach diesem Verfahren nur geringe Mengen. — Liefert beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff in Eisessig γ -Benzyl-butyrolacton- α -carbonsäure (Syst. Nr. 2619) (v. AU., M., *A.* 484, 175). Während beim Erhitzen mit unverdünntem Pyridin 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) entsteht (RIEGER, *B.* 88 [1905], 2743), erhält man

beim Kochen mit 5%igem wäßrigem Pyridin 4-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1) und geringere Mengen 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (St., Sch., B. 56, 708).

4. **4-Phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1)** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$.

3.4-Dibrom-4-phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester, Cinnamylidenmalonsäure-dimethylester- γ,δ -dibromid $C_{14}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 905). Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol γ -Brom-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester (S. 649) (v. AUWERS, MÜLLER, A. 434, 181).

5. **2-Phenyl-buten-(1 oder 2)-dicarbonsäure-(1.3), α (oder γ)-Methyl- β -phenyl-glutaconsäure** $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot C(CH_3) : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. a. die E II 2, 648 Anm. 1 zitierte Literatur. Die von THORPE, WOOD (Soc. 103 [1913], 1575; 123, 62, 63) beschriebenen Formen vom Schmelzpunkt 120° und vom Schmelzpunkt 108° (E I 393) konnten nicht wieder erhalten werden (FEIST, A. 428, 36, 37, 47; GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2444); nach FEIST haben Gemische der bei 151° und 155° schmelzenden Formen vorgelegen.

a) **trans- α -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 155°**
 $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \\ || \\ HO_2C \cdot CH \end{array}$ (E I 393). Zur Konstitution vgl. GIDVANI, KON, Soc. 1932,

2444. — B. Entsteht bei der Verseifung von festem α -Methyl- β -phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester („ β -Phenyl- α -butylen- α,γ,γ -tricarbonsäure-triäthylester“) mit alkoh. Kalilauge (vgl. E I 393) als Hauptprodukt, neben geringeren Mengen der Isomeren vom Schmelzpunkt 151° (FEIST, A. 428, 47, 49; GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2444) und vom Schmelzpunkt 131° (G., K., Soc. 1932, 2448). Neben überwiegenden Mengen des bei 151° schmelzenden Isomeren bei der Verseifung von flüssigem α -Methyl- β -phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester mit alkoh. Kalilauge (F.). Trennung der Isomeren erfolgt über die Bariumsalze (F.; G., K.); als Ausgangsmaterial können auch Gemische von festem und flüssigem α -Methyl- β -phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester dienen (F.; G., K.). — F: 155° (F.; G., K.). Gibt mit dem bei 151° schmelzenden Isomeren starke Schmelzpunktsdepression (F.). — Geht nach FEIST (A. 428, 49; vgl. a. G., K., Soc. 1932, 2445) durch Einw. von Alkali leicht in das bei 151° schmelzende Isomere über. Liefert bei der Ozonspaltung unter verschiedenen Bedingungen Benzoesäure, Oxalsäure, Essigsäure, Kohlendioxyd und geringe Mengen Ketone (F., A. 428, 51).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus der Säure (F: 155°) durch Kochen des Silbersalzes mit Äthyljodid in Äther (GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2448). Aus der Kaliumverbindung des β -Phenyl-glutaconsäure-diäthylesters und überschüssigem Methyljodid in siedendem Äther (GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2449). — Kp_{5-6} : $165-166^\circ$; D_4^{20} : 1,0838; n_D^{20} : 1,5158 (Präparat aus Methylphenylglutaconsäure vom Schmelzpunkt 155°) (G., K.). — Liefert beim Ozonisieren in Äthylacetat bei 0° und Zersetzen des Ozonids mit Wasser Glyoxylsäure-äthylester, α -Benzoyl-propionsäure-äthylester, Oxalsäure, Propionsäure, Benzoesäure und sehr geringe Mengen Benzoylessigester (?).

Ein von FEIST (A. 428, 51) durch Kochen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure erhaltener Diäthylester (Kp_{14} : $191-192^\circ$) war nicht einheitlich (F.; GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2444).

b) **cis- α -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 131°** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

$\begin{array}{c} || \\ HC \cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konstitution vgl. GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2445. — B. s. bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 155° . — Krystalle (aus Benzol). F: $130-131^\circ$ (G., K., Soc. 1932, 2448). — Wird bei Ultraviolettbestrahlung nicht umgelagert. Ist gegen Alkalien beständig. Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid dasselbe Anhydrid wie das bei 151° schmelzende Isomere.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kp_4 : 159° ; erstarrt beim Aufbewahren zu einem geringen Teil (GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2449). — Gibt bei der Ozonspaltung α -Benzoyl-propionsäure-äthylester, Benzoesäure, Propionsäure und Oxalsäure sowie Spuren von Benzoylessigester.

c) **cis- γ -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 151°**
 $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ || \\ CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$.

Zur Konstitution vgl. FEIST, A. 428, 32, 33; GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2444. — B. s. bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 155° . Entsteht ferner beim Kochen von cis- γ -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2480) mit Wasser (FEIST,

A. 428, 50; GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2444). — Krystalle (aus Benzol). F: 151° (F., A. 428, 49; G., K.). — Geht nach FEIST (A. 428, 49) bei der Einw. von konz. Salzsäure zu einem geringen Teil in das bei 155° schmelzende Isomere über. Verhält sich gegen Ozon wie das bei 155° schmelzende Isomere (F., A. 428, 51). Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid cis- γ -Methyl- β -phenylglutaconsäure-anhydrid (F., A. 428, 50). — Bariumsalz. Löslich in 25 Tln. kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser (F., A. 428, 37).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C_5H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus dem Silbersalz der cis- γ -Methyl- β -phenylglutaconsäure vom Schmelzpunkt 151° und Äthyljodid in siedendem Äther (GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2449). — Kp_5 : 163°. D_4^{20} : 1,0982; n_D^{20} : 1,5292. — Gibt beim Behandeln mit Ozon in Essigester ein Ozonid, das einen bei 150° schmelzenden festen Anteil abscheidet: bei der Zersetzung mit Wasser geben die festen und die flüssigen Anteile Brenztraubensäure-äthylester, Benzoylessigsäure und geringe Mengen Oxalsäure.

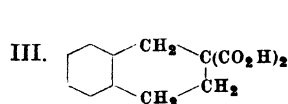
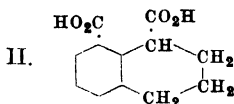
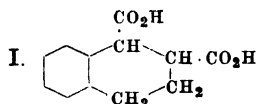
Ein von FEIST (A. 428, 56) durch Kochen der Säure (F: 151°) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure erhaltener Diäthylester (Kp_{33} : 220°; Kp_{40} : 214°; Kp_{16} : 184—185°) war nicht einheitlich (F.; GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2444).

6. **1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2), Tetralin-dicarbonsäure-(1.2)** $C_{12}H_{12}O_4$, Formel I. cis-Form. B. Durch Reduktion von 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (v. AUWERS, MÖLLER, J. pr. [2] 109, 142). Aus Tetralin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (Syst. Nr. 2480) durch Behandeln mit Natronlauge und Salzsäure (v. AU., M.). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen allmählich von 173° an, bei raschem Erhitzen bei 193°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in kaltem Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Benzol. — Geht beim Erhitzen auf 190—200° im Wasserstoffstrom unter 15—20 mm Druck oder beim Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid über. Verkohlt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—190°.

7. **1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Tetralin-dicarbonsäure-(1.8), Tetrahydronaphthalsäure** $C_{12}H_{12}O_4$, Formel II (H 908; E I 393). Geht beim Aufbewahren in Eisessig teilweise in das Anhydrid (Syst. Nr. 2480) über (CASARES, RANEDO, An. Soc. españ. 20, 519, 520; C. 1924 I, 319). Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platin in Eisessig unter wiederholtem Schütteln mit Luft nicht ganz einheitliche Dekahydronaphthalsäure.

Dimethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus Tetrahydronaphthalsäure durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid (CASARES, RANEDO, An. Soc. españ. 20, 525; C. 1924 I, 319). Durch Hydrierung von Naphthalsäure-dimethylester (S. 652) in Gegenwart von Platin in Eisessig (C., R., An. Soc. españ. 20, 525; C. 1924 I, 319). — Krystalle (aus Methanol). F: 74°.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog dem Dimethylester (CASARES, RANEDO, An. Soc. españ. 20, 525; C. 1924 I, 319). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 52°. Kp_{17} : 193°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Petroläther und Alkohol.



8. **1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.2), Tetralin-dicarbonsäure-(2.2)** $C_{12}H_{12}O_4$, Formel III. B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit Alkalilauge (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2151). — Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. — Liefert beim Schmelzen 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Homo-o-xylylenbromid $CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (E II 5, 308) und einer alkoh. Lösung von 2 Atomen Natrium und 1 Mol Malonester (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2151). — Öl. Kp_{13} : 180°.

9. **Dicyclopentadien-dicarbonsäure** $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$ (H 909; E I 394). Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Dicyclopentadien, E II 5, 391.

4. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$.

1. **2-Phenyl-penten-(3)-dicarbonsäure-(1.5)** $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Entsteht neben β -Styryl-glutarsäure (S. 647) bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit 2 Mol Malonester in Gegenwart von Diäthylamin und Verseifung des

Reaktionsprodukts (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 444). — Gibt beim Ozonisieren und Zersetzen des Reaktionsprodukts Phenylbernsteinsäure.

2. **2-Styryl-propan-dicarbonssäure-(1.3)**, β -**Styryl-glutarsäure** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 909). B. s. im vorangehenden Artikel (vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 444).

Dimethylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 909). Liefert beim Behandeln mit Oxalsäure-dimethylester und festem Natriummethylat in absol. Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts auf 130° 2-Styryl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonssäure-(1.3)-dimethylester (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 445).

3. **2-Methyl-4-phenyl-buten-(2)-dicarbonssäure-(1.3)**, β -**Methyl- γ -benzyl-glutaconsäure** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. cis-Form, „normale β -Methyl- α -benzyl-glutaconsäure“ (E I 394). Zur Konstitution vgl. a. E II 2, 648 Anm. 1. — Läßt sich von trans- β -Methyl- α -benzyl-glutaconsäure, die bei der Darstellung aus Isodehydracetsäureester nebenher entsteht, mit Hilfe der Bariumsalze trennen (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3701). — Bei der Einw. von Ozon auf die Suspension in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser entstehen Phenylbrenztraubensäure und Acetessigsäure bzw. Aceton + Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in siedendem Äther (KON, WATSON, *Soc.* 1932, 8). — Ol. Kp_{18} : 193° (BLAND, THORPE, *Soc.* 101 [1912], 1744); Kp_{10} : 191° (K., W., *Soc.* 1932, 8). D_4^{20} : 1,0702; n_D^{20} : 1,5090 (K., W.). — Liefert bei der Ozonisierung in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser Phenylbrenztraubensäure-äthylester und Acetessigester (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3702; K., W., *Soc.* 1932, 2, 8).

4. **2-Methyl-4-phenyl-buten-(1)-dicarbonssäure-(1.3)**, β -**Methyl- α -benzyl-glutaconsäure** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$. trans-Form, „labile trans- β -Methyl- α -benzyl-glutaconsäure“ (E I 394). Zur Konstitution vgl. a. E II 2, 648 Anm. 1. — Trennung von cis- β -Methyl- γ -benzyl-glutaconsäure (s. o.) kann mit Hilfe der Bariumsalze erfolgen (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3701). — Bei der Ozonisierung in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser wurden Essigsäure, Benzylacetone und Benzoesäure erhalten (F., R., *B.* 55, 3703).

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in siedendem Äther (KON, WATSON, *Soc.* 1932, 7). Bei der Einw. von Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung auf Isodehydracetsäureäthylester (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3701; KON, WATSON, *Soc.* 1932, 6; vgl. BLAND, THORPE, *Soc.* 101 [1911], 1743). — Kp_{13} : 195°; D_4^{20} : 1,0643; n_D^{20} : 1,5085 (K., W.). — Bei der Ozonisierung in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser erhielten KON, WATSON Oxalsäure, α -Benzyl-acetessigsäure-äthylester und nur sehr geringe Mengen Acetessigester und Phenylbrenztraubensäure-äthylester; FEIST, RAUTERBERG (*B.* 55, 3704) erhielten aus Ester nicht angegebener Darstellungsart (unmittelbar aus Isodehydracetsäureester gewonnen?) vorwiegend Acetessigester und Phenylbrenztraubensäure-äthylester neben Benzoesäure und Essigsäure.

5. **2-Phenyl-penten-(4)-dicarbonssäure-(1.2)**, α -**Allyl- α -phenyl-bernsteinsäure** $C_{13}H_{14}O_4 = CH_2 : CH \cdot C(C_6H_5) > C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α -**Allyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -amid** $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot C(C_3H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Eintragen von α -Allyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -nitril in kalte konzentrierte Schwefelsäure (Höchstes Farb., D.R.P. 389948; C. 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — F: 98°. — Gibt beim Schütteln mit verd. Natronlauge [α -Allyl- α -phenyl-bernsteinsäure]-imid (Syst. Nr. 3222).

2-Phenyl-2-cyan-penten-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, α -Allyl- α -phenyl-bernsteinsäure- α' -äthylester- α -nitril $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot C(C_3H_5)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus der durch Einw. von Natriumamid in Äther erhaltenen Natriumverbindung des Allylbenzylcyanids und Bromessigsäure-äthylester in siedendem Äther (Höchstes Farb., D.R.P. 389948; C. 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Kp_{12} : 170—173°.

6. **1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonssäure-(2.3)** $C_{13}H_{14}O_4 =$
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{l} CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$

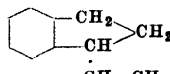
a) **cis-Form** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_5(CH_3)(CO_2H)_2$. B. Durch Hydrolyse des Imids (Syst. Nr. 3222) mit Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1832). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179—180°; zersetzt sich bei 185°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. Nr. 2480).

b) **trans-Form** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. B. Durch Hydrolyse des Dinitrils mit Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1832). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°.

Dinitril, 1-Methyl-1-benzyl-2,3-dicyan-cyclopropan $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_2(CH_3)(CN)_2$. B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-2-benzyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-diamid-(1.3) mit Wasser im Rohr auf 180°, neben anderen Produkten (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1831). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 91°.

5. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{16}O_4$.

3-**[Hydrindyl-(1)]-propan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester**, $[\beta$ -Hydrindyl-(1)-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{24}O_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1- $[\beta$ -Brom-äthyl]-hydrinden mit Natriummalonester in alkoh. Lösung (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1184). — Schwach gefärbte Flüssigkeit. Kp_{12} : 212°. — Gibt bei sehr langem Erwärmen mit wäbrig-alkoholischem Alkali und nachfolgendem Erhitzen der erhaltenen öligen Säure im Vakuum γ -[Hydrindyl-(1)]-buttersäure.



6. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{18}O_4$.

1. **7-Phenyl-hepten-(6)-dicarbonsäure-(1.6)**, α -**Benzyliden-korksäure** $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. B. Bei der Kondensation von Korksäureestern mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium und nachfolgenden Hydrolyse (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 497, japan. Teil, S. 542; *C.* 1923 III, 1149; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1160). — F: 136—138°. — Pharmakologisches Verhalten: O., O.

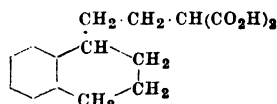
2. α -**[1-Carboxy-cyclohexyl]-phenylelessigsäure** $C_{15}H_{18}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{array} C(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α -**[1-Cyan-cyclohexyl]-phenylacetonitril** $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_{10}(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. B. Beim Erwärmen von Cyclohexylen-phenylacetonitril mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (McRAE, MANSKE, *Soc.* 1928, 490). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 264°.

3. **2,2-Dimethyl-1-phenyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Phenylapocampfersäure** $C_{15}H_{18}O_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(CO_2H) \\ \diagdown CH(CO_2H) \end{array} C(CH_3)_2$. B. Durch Oxydation von 7,7-Dimethyl-1-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (E II 6, 564) mit alkal. Permanganat-Lösung bei 80° (BREDDT-SAVELBERG, *B.* 56, 560). — Krystalle (aus Äther oder Benzol.) — Geht bei 206° in das Anhydrid (Syst. Nr. 2480) über.

4. **3-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-propan-dicarbonsäure-(1.1)**, $[\beta$ -**Tetralyl-(1)-äthyl]-malonsäure** $C_{15}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel.

Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erwärmen von 1- $[\beta$ -Brom-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin mit Natriummalonester in alkoh. Lösung (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1185). — Kp_{13} : 229°. — Gibt bei längerem Erwärmen mit wäbrig-alkoholischem Alkali und nachfolgendem Erhitzen der entstandenen öligen Säure γ -[Tetralyl-(1)]-buttersäure.



7. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{20}O_4$.

8-**Phenyl-octen-(7)-dicarbonsäure-(1.7)**, α -**Benzyliden-azelainssäure** $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. B. Analog α -Benzyliden-korksäure (s. o.) (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 497, japan. Teil, S. 542; *C.* 1923 III, 1149). — F: 140—142°. — Pharmakologisches Verhalten: O., O.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_4$.

1. **4-Phenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.1), Cinnamylidenmalonsäure, Cinnamalmalonsäure** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(CO_2H)_2$.

a) **cis-Cinnamylidenmalonsäure** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : C(CO_2H)_2$. B. Bei der Hydrierung von Phenylpropargylen-malonsäure in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in

wasserhaltigem oder wasserfreiem Pyridin oder in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol + Piperidin (LOHAUS, *J. pr.* [2] 119, 262, 263). — Wurde nicht rein erhalten. Zersetzt sich bei ca. 106°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform; scheidet sich aus den Lösungen ölig aus.

b) **trans - Cinnamylidenmalonsäure, gewöhnliche Cinnamalmalonsäure** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$ (H 912; E I 396). *B.* Bei der Hydrierung von Phenyl-propargylden-malonsäure in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Eisessig, neben anderen Produkten (LOHAUS, *J. pr.* [2] 119, 261). Beim Erhitzen von Äthylidenmalonsäure-diäthylester und Benzaldehyd mit wenig konz. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad, und Verseifen des entstandenen Esters mit Natronlauge (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* 121, 2827). — *Darstellung* durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonsäure (H 912; E I 396) in Gegenwart von Eisessig: CHALLENGER, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* 1927, 206; in Gegenwart von alkoh. Ammoniak: STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 705; in Gegenwart von Anilin: DAKIN, *J. biol. Chem.* 9 [1911], 226; vgl. QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 516; in Gegenwart von wenig Piperidin in Pyridin: DUTT, *J. indian Chem. Soc.* 1, 301; *C.* 1925 II, 1852. — *F:* 212° (Zers.) (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH). Gibt mit 2 Äquivalenten Alkali farblose Alkalisalze (VORLÄNDER, *B.* 58, 121 Anm.). — Geht beim Kochen mit Pyridin in Cinnamylidenessigsäure über (DUTT). Reaktionsgeschwindigkeit und Quantenausbeute bei der Umwandlung in 2,4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1,3) (vgl. H 912; E I 396) durch Belichtung mit violetterm Licht ($\lambda = 400\text{--}455\text{ m}\mu$) bei 18°: BOWEN, Mitarb., *Soc.* 125, 1220. Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor zu δ -Phenyl-n-valeriansäure reduziert (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 516). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam (H 912) außer 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1,1) noch γ -Benzyl-butyrolacton- α -carbonsäure (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 174). Reagiert nicht mit Thionylchlorid; läßt sich mit Hilfe von PCl_5 in Benzol in das Dichlorid überführen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 706).

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 912; E I 396). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 13° im Dunkeln und Einfluß von Wasser, Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff auf diese Reaktion: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* 1928, 345. Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,46) unter Eiskühlung 2-Nitro-cinnamyliden-malonsäure-dimethylester (s. u.) neben etwas geringeren Mengen 4-Nitro- und sehr wenig 3-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester (nachgewiesen durch Oxydation zu 4- bzw. 3-Nitro-benzoesäure) (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2132).

Dichlorid $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COCl)_2$. *B.* Aus Cinnamalmalonsäure und PCl_5 in Benzol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 706). — Goldgelbe Krystalle (aus Petroläther). *F:* 83°. — Beständig gegen Wasser.

Mononitril, β -Styryl- α -cyan-acrylsäure, Cinnamylidencyanessigsäure $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ (H 913; E I 396). *B.* Beim Kochen von Cinnamylidencyanacetamid mit ca. 19%iger Salzsäure (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* 123, 3138). — *Darstellung* durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Cyanessigsäure (H 913; E I 396): RINKES, *R.* 39, 205; vgl. a. LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1700, 1702. — *F:* 210° (C., D., K.). — Reagiert sehr langsam mit $NaHSO_3$ (L., McR.). Addiert Blausäure nicht (L., McR., *Soc.* 121, 1704, 1708).

Amid-nitril, Cinnamylidencyanacetamid $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Zimtaldehyd in sehr verd. Kalilauge, neben wenig β -Styryl- α,α' -dicyan-glutarsäure-diamid (?) (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* 123, 3138). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). *F:* 161°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol.

3-Brom-4-phenyl-butadien-(1,3)-dicarbonsäure-(1,1)-dimethylester, γ -Brom-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3,4-Dibrom-4-phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1,1)-dimethylester (S. 645) beim Kochen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 181). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 86,5° bis 88,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Petroläther. — Läßt sich nicht zur freien Säure verseifen. Beim Behandeln mit Ozon in Essigester und Zersetzen des erhaltenen Ozonids entstehen Benzaldehyd, Oxalsäure und Mesoxalsäure.

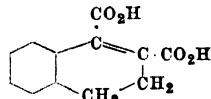
2-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben nicht isolierten Isomeren beim Behandeln von Cinnamylidenmalonsäure-dimethylester mit Salpetersäure (D: 1,46) unter Kühlung (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2132). Aus Malonsäure-dimethylester und 2-Nitro-zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 60–70° (B., E., *Soc.* 1927, 2128). — Krystalle (aus Methanol). *F:* 114°.

3-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäure-dimethylester und 3-Nitro-zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 60–70° (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2128). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 125–126°

4-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäuredimethylester und 4-Nitro-zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 60—70° (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2128). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 146° bis 147°.

2. β, β' -o-Phenylen-diacrylsäure $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH : CH \cdot CO_2H)_2$ (H 914). Mercurierung des nicht näher beschriebenen Diäthylesters $C_6H_4(CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ in methylalkoholischer Lösung: SCHOELLER, D.R.P. 387 850; *C.* 1924 I, 2397; *Frdl.* 14, 1364.

3. 3,4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anhydrid (Syst. Nr. 2481) oder den Estern durch Behandlung mit überschüssiger Lauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 126, 141). — Krystallpulver (aus Wasser). *F.*: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Geht beim Kochen mit Wasser oder bei längerem Erwärmen der wäßr. Lösung auf 50—60° wieder in das Anhydrid über. Wird von Permanganat-Lösung langsam angegriffen; beim Erwärmen mit alkal. Kaliumferrieyanid-Lösung oder mit konz. Schwefelsäure erfolgt keine Dehydrierung. Liefert bei der Reduktion mit Natrium-amalgam in verd. Natronlauge *cis*-1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2). — Silbersalz $Ag_2C_{12}H_8O_4$. Farbloses Pulver.

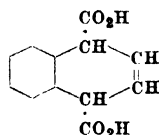


Dimethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{10}H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in siedendem Äther (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 140). — Krystalle (aus Methanol oder Schwerbenzin). *F.*: 55—56°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Äthylester(?) $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C \cdot CO_2H \\ \searrow CH_2 \dots \dots \downarrow CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch partielle Hydrolyse des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 126, 139). Neben nicht rein isoliertem 2-Äthylester(?) beim Kochen von 3,4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid mit überschüssigem Alkohol (v. AU., M., *J. pr.* [2] 109, 140). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). *F.*: 117—118°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_{10}H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandlung von γ -Phenyl- α -äthoxalyl-buttersäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure bei 0° oder besser bei —15° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 126, 139). — Blättchen (aus Methanol). *F.*: 73°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Entfärbt Permanganat in der Kälte nicht. Ziemlich widerstandsfähig gegen konz. Schwefelsäure (v. AU., M., *J. pr.* [2] 109, 128).

4. 1,4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4) $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1,4-Dilithium-1,4-dihydro-naphthalin in Äther beim Einleiten von Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 92). — Krystalle (aus Propylalkohol). *F.*: 226—227°.

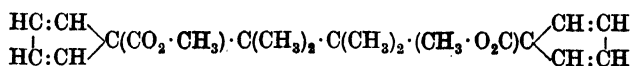


2. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_4$.

2-Methyl-4-phenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.1)-mononitril, β -Methyl- β -styryl- α -cyan-acrylsäure $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : C(CN) \cdot CO_2H$ (H 915). Die Formulierung dieser Verbindung als Phenyl-dihydroresorcylsäurenitril (Syst. Nr. 1319; vgl. H 10, 827) wurde von KOHLER, ALLEN (*Am. Soc.* 45, 1987) bestätigt.

3. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{22}O_4$.

2,3-Dimethyl-2,3-bis-[1-carbomethoxy- $\Delta^{2,5}$ -cyclopentadienyl]-butan $C_{20}H_{26}O_4$, s. untenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Durch Behandeln von ω, ω -Dimethyl-fulven mit Natrium und



Kohlendioxyd in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 60). — Bräunliche Krystalle (aus 70%igem Methanol). *F.*: 194

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.1. Dicarbonsäuren $C_{11}H_8O_4$.

1. **4-Phenyl-buten-(1)-in-(3)-dicarbonsäure-(1.1)**, **Phenylpropargylden-malonsäure** $C_{12}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH : C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Malonsäure mit Phenylpropionaldehyd (DRIESSEN, Dissert. [Kiel 1898], S. 32) oder mit Phenylpropionaldehyd-diäthylacetal (LOHAUS, *J. pr.* [2] 119, 242) in Eisessig auf dem Wasserbad. — Hellgelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). *F:* 218° (Zers.) (D.). Bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Chloroform (D.). Löst sich in der berechneten Menge Natronlauge unverändert (L.); überschüssige Natronlauge bewirkt Zersetzung (D.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von palladiumhaltigen Katalysatoren je nach den Bedingungen cis-Cinnamyliden-malonsäure, trans-Cinnamyliden-malonsäure oder ein wahrscheinlich nicht einheitliches harziges Produkt, das als cis-cis-Cinnamylidenessigsäure angesehen wurde (L., *J. pr.* [2] 119, 239, 240, 260—263).

2. **Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)** $C_{12}H_8O_4$, Formel I (H 917; E I 399). *B.* Bei der Oxydation von [1-Acetyl-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure (FIESER, *Am. Soc.* 51, 1903) oder [2-Acetyl-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (F., *Am. Soc.* 51, 951) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in alk. Lösung. — *F:* 175° (F., *Am. Soc.* 51, 951), 172° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 142).

3. **Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)** $C_{12}H_8O_4$, Formel II (H 917). *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Dicyan-naphthalin mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 170—180° (SCHOLL, NEUMANN, *B.* 55, 121). Aus 4-Methyl-naphthoesäure-(1) durch Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1841). — Krystalle (aus Nitrobenzol). *F:* 309° (M., S., *B.* 55, 2940; SCH., N.).

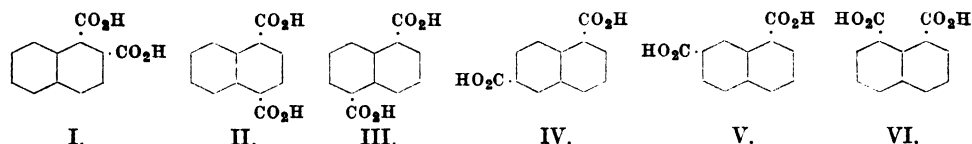
Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Spieße (aus Eisessig). *F:* 64° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1841). — *K_{P12}*: 195—197°.

Dichlorid $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_{10}H_6(COCl)_2$. *B.* Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4) und PCl_5 (SCHOLL, NEUMANN, *B.* 55, 121). — Nadeln (aus Petroläther). *F:* 80°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dinitril, 1.4-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$ (H 917). *B.* Bei der Destillation des Natriumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.4) mit Kaliumcyanid (SCHOLL, NEUMANN, *B.* 55, 120). — *F:* 206° (unkorr.). Schwer löslich in Benzol.

4. **Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)** $C_{12}H_8O_4$, Formel III (H 917). *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dicyan-naphthalin mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 170—180° (SCHOLL, NEUMANN, *B.* 55, 126). — Nadeln (aus Nitrobenzol). *F:* 315—320° (unkorr.).

Dinitril, 1.5-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$ (H 918). *B.* Bei der Destillation des Kaliumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) mit Kaliumcyanid (SCHOLL, NEUMANN, *B.* 55, 126).



5. **Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6)** $C_{12}H_8O_4$, Formel IV (E I 400). Zur Bildung durch Oxydation von 1.6-Dimethyl-naphthalin mit Kaliumferricyanid vgl. a. RUZICKA, RUDOLPH, *Helv.* 10, 918.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6) und methylalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 745). — *F:* 98—98,5°.

6. **Naphthalin-dicarbonsäure-(1.7)** $C_{12}H_8O_4$, Formel V. *B.* Aus 1-Methyl-7-isopropyl-naphthalin (Eudalin) beim Kochen mit verd. Salpetersäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 931) oder bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid (R., VAN VEEN, *A.* 476, 87). Neben anderen Produkten beim Kochen von 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (R., St., *Helv.* 5, 932). — Mikrokrystallines Pulver (aus verd. Alkohol). *F:* 294—296° (Zers.) (R., VAN MELSEN, *Helv.* 14 [1931], 404). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Äther und Alkohol (R., St.).

7. **Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)**, **Naphthalsäure** $C_{12}H_8O_4$, Formel VI (H 918; E I 400). *B.* Neben Acenaphthenchinon bei 60-stdg. Erwärmen von Acenaphthen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (CHARRIER, MOGGI, *G.* 57, 740). Entsteht

aus Acenaphthenchinon als einziges Reaktionsprodukt bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten bei der Oxydation mit alka. Permanganat-Lösung (CH., BERETTA, G. 54, 993). — Die Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (E I 400) ergibt bei wiederholter Aktivierung des Katalysators mit Luft geringe Mengen Dekahydronaphthalsäure (S. 568) (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* 20, 524; C. 1924 I, 319). Naphthalsäure gibt bei längerem Kochen mit Quecksilberacetat-Lösung Anhydro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1) $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix} CO \\ Hg \end{smallmatrix}\rangle O$ (Syst. Nr. 2354) (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* 51, 1832). — Mikrochemischer Nachweis in Form des Anhydrids: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 398.

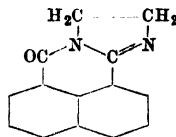
Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 919). B. Aus dem Dichlorid und Methanol in Chloroform, neben Naphthalsäureanhydrid (MASON, *Soc.* 125, 2118). Beim Behandeln von 8-Cyan-naphthoesäure-(1) mit Methyljodid und Silberoxyd (DAVIES, LEEPER, *Soc.* 1927, 1127). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig Tetrahydronaphthalsäure-dimethylester (S. 646) (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* 20, 525; C. 1924 I, 319).

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 919; E I 400). B. Aus dem Dichlorid und absol. Alkohol in Chloroform, neben geringen Mengen Naphthalsäureanhydrid (MASON, *Soc.* 125, 2118). — F: 58,4—59,5° (v. AUWERS, FRÜHLING, A. 422, 196), 57—58° (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* 20, 523; C. 1924 I, 319). Kp_{11} : 202—204° (v. AU., FR., A. 422, 196). D_4^{20} : 1,1399; n_D^{20} : 1,5525; n_D^{25} : 1,5586; n_D^{30} : 1,5765; n_D^{35} : 1,5932 (v. AU., FR., A. 422, 200).

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. B. Aus dem Dichlorid und Butylalkohol in Chloroform (MASON, *Soc.* 125, 2118). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 52—53°.

Dichlorid, Naphthalylchlorid $C_{12}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_6(COCl)_2$. Reagiert meist in der symmetrischen Form $C_{10}H_6(COCl)_2$, verhält sich aber bei einzelnen Reaktionen analog Phthalylchlorid (S. 599) wie 3.3-Dichlor-naphthalid $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CO \end{smallmatrix}\rangle O$ (MASON, *Soc.* 125, 2117; DAVIES, LEEPER, *Soc.* 1927, 1125; FRENCH, KIRCHER, *Am. Soc.* 63 [1942], 3270). — B. Durch 40—60-stdg. Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit PCl_5 und Phosphoroxychlorid (M.; vgl. a. D., L.). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: ca. 84—86° (M.). Ist in kleinen Mengen bei sehr niedrigem Druck unzersetzt destillierbar; $Kp_{0,2}$: 195—200°; bei höherem Druck erfolgt Zersetzung (D., L.). Leicht löslich in Benzol (D., L.) und in Phosphortrichlorid, Chloroform und Tetrachloräthan, schwer in warmem Petroläther und kaltem Schwefelkohlenstoff (M.). — Geht an feuchter Luft rasch in Naphthalsäureanhydrid über (MASON, *Soc.* 125, 2117). Wird durch Aluminiumchlorid bei Temperaturen bis ca. 86° nicht verändert, bei ca. 115° völlig zersetzt (DAVIES, LEEPER, *Soc.* 1927, 1126). Gibt beim Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung unter gelegentlichem Erwärmen einen Niederschlag, der beim Schütteln mit heißer Sodalösung Naphthalsäure, 8-Cyan-naphthoesäure-(1) und Naphthalsäureimid liefert (D., L.). Liefert mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan, anfangs unter Kühlung, später bei 30—40°, 8-Benzoyl-naphthoesäure-(1) (MASON, *Soc.* 125, 2121; vgl. FRENCH, KIRCHER, *Am. Soc.* 63 [1942], 3272); analog verläuft die Reaktion mit Toluol und den drei Xylenen in Tetrachloräthan-Lösung, während bei der Einw. von Naphthalylchlorid und Aluminiumchlorid auf unverdünntes Toluol bei höherer Temperatur 3.3-Di-p-tolyl-naphthalid (Syst. Nr. 2473) entsteht (M., *Soc.* 125, 2122; FRENCH, KIRCHER, *Am. Soc.* 63 [1942], 3271). Reagiert mit absol. Methanol oder Alkohol in Chloroform unter Bildung von Naphthalsäure-dimethylester bzw. -diäthylester und Naphthalsäureanhydrid; bei der Einw. von Benzylalkohol entsteht nur Naphthalsäureanhydrid (M., *Soc.* 125, 2118). Liefert in heftiger Reaktion mit Phenol Phenol-naphthalein (Syst. Nr. 2542), mit Resorcin „Naphthalfluorescein“ (Syst. Nr. 2838) (M., *Soc.* 125, 2117). Gibt mit Anilin in Benzol Naphthalsäure-dianilid (D., L., *Soc.* 1927, 1127); mit Dimethylanilin in Benzol entsteht neben wenig Naphthalsäure-bis-methylanilid Naphthalsäureanhydrid (D., L.).

Naphthalsäure-mono- $[\beta$ -amino-äthylamid], N-[8-Carboxy-naphthoyl-(1)]-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. B. Aus Naphthalsäureanhydrid und Äthylendiamin in siedendem Alkohol (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 814). — Nadeln. Zersetzt sich bei 196—197°. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit starker blauer Fluorescenz. — Beim Erwärmen der Lösungen in verd. Sodalösung und in verd. Salzsäure entsteht Naphthalsäureanhydrid. Liefert beim Erhitzen auf 230—240° eine Verbindung $C_{14}H_{10}ON_2$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3572). — $Pb(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2$. Amorph.



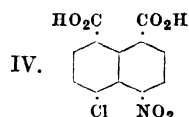
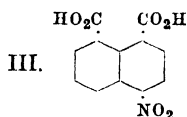
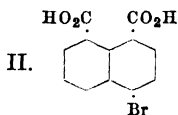
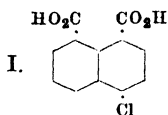
Naphthalsäure-mononitril, 8-Cyan-naphthoesäure-(1) $C_{12}H_6O_2N = HO_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. B. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Naphthalylchlorid in Benzol unter gelegentlichem Erwärmen und Schütteln des entstandenen Niederschlags mit heißer Sodalösung

(DAVIES, LEEPER, *Soc.* 1927, 1126). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Benzol + Petroläther oder Nitrobenzol). Schmilzt von 210—250° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Fluorescenz und geht allmählich in Naphthalsäureanhydrid über. Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge, in warmem Ammoniak und in Sodalösung; zersetzt sich beim Kochen der alkal. Lösungen, wohl unter Verseifung. Bei Versuchen zur Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd entstand Naphthalsäure-dimethylester.

4-Chlor-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Chlor-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4Cl$, Formel I (E I 400). Das von CROMPTON, CYRIAX (*C.* 1909 I, 1876) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhaltene, als 4-Oxy-naphthalsäure angesehene Produkt hat nicht diese Konstitution (vgl. DZIEWONSKI, GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1926, 213—215; *C.* 1926 II, 2819; Dz., ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 65—79; *C.* 1927 II, 426).

Dimethylester $C_{14}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_5Cl(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man löst [4-Chlor-naphthalsäure]-anhydrid in 10%iger Sodalösung und behandelt mit Dimethylsulfat (DZIEWONSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 76; *C.* 1927 II, 426). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 91—93°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Brom-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Brom-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4Br$, Formel II (H 920). *B.* Zur Bildung des Anhydrids bei der Oxydation von 5-Brom-acenaphthen mit Chromsäure (H 920) vgl. noch DE FAZI, *G.* 53, 503; *R. A. L.* [5] 32 I, 344. Das Anhydrid entsteht auch bei der Oxydation von 5(oder 6)-Brom-acenaphthenon-(1)-aldehyd-(2) mit Natriumdichromat in Eisessig (MAYER, SCHÖNFELDER, *B.* 55, 2974).



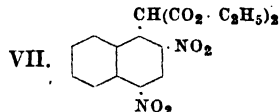
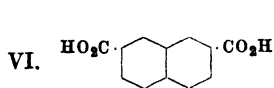
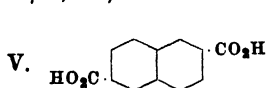
4-Nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Nitro-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4N$, Formel III (H 920). *B.* Aus 5-Nitro-acenaphthenchinon durch Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig bei 80—85° (MAYER, KAUFMANN, *B.* 53, 296). — Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in das Anhydrid über.

5-Chlor-4-nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 5-Chlor-4-nitro-naphthalsäure $C_{12}H_6O_4NCl$, Formel IV. *B.* Bei der Oxydation von 6-Chlor-5-nitro-acenaphthen mit Chromsäure (FARNELL, *Soc.* 123, 61). — Gelbes Pulver. Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in das Anhydrid über. — $CaC_{12}H_4O_4NCl$.

8. Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6) $C_{12}H_8O_4$, Formel V (H 921). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure und folgenden Erhitzen mit 5%iger Salpetersäure (H MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 746).

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 921). Tafeln (aus Benzol). F: 187—188° H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 746, 750).

9. Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7) $C_{12}H_8O_4$, Formel VI (H 921). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure und folgenden Kochen mit 5%iger Salpetersäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 746).



2. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_4$.

α -Naphthylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α -Naphthyl-oxalessigester beim Erhitzen auf 180—186° (WISLICHENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* 436, 81). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59—60°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol. — Das beim Kochen mit Natrium in Äther und anschließenden Behandeln mit Bromessigsäure-äthylester erhaltene Kondensationsprodukt gibt beim Erhitzen und nachfolgenden Verseifen mit verd. Kalilauge α -Naphthyl-bernsteinsäure.

[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-malonsäure-diäthylester $C_{17}H_{14}O_6N_2$, Formel VII. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-1,3-dinitro-naphthalin mit Natriummalonester in siedendem Äther

(VESELÝ, PASTAK, *Bl.* [4] 37, 1447). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 107—108°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und ca. 50%iger Schwefelsäure [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-essigsäure.

3. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_4$.

1. **6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-dicarbonsäure-(1.1), [ϵ -Phenyl- $\beta\delta$ -penta-dienyliden]-malonsäure** $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(CO_2H)_2$. B. Durch Erhitzen von 1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) mit Malonsäure in Eisessig auf 100° (VORLÄNDER, FISCHER, KUNZE, *B.* 58, 1287; V., DAHN, *B.* 62, 546). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 191° (korr.; Zers.) (V., D.); bei sehr raschem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt 210—212° (korr.; Zers.) gefunden (V., F., K.; V., D.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe (V., F., K.). Die dunkelgelbe alkoholische Lösung wird durch 2 Äquivalente Natriumhydroxyd entfärbt (V., F., K.). — Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Pyridin unverändert (V., F., K.; V., D.). Geht bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure in eine bei ca. 205° (Zers.) schmelzende Säure über (V., F., K.). Wird durch Natriumamalgam zu öligen ungesättigten Säuren reduziert (V., F., K.). Liefert beim Erhitzen mit der doppelten Menge Acetanhydrid auf 120—130° 6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1) (V., D.). — $Ag_2C_{14}H_{10}O_4$. Lichtempfindlich (V., F., K.).

2. **1-Phenyl-cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4) (?)** $C_{14}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} CH:CH \\ CH:CH \end{array} C \begin{array}{c} C_6H_5 \\ CO_2H \end{array}$ (?). Zur Konstitution vgl. a. HÜCKEL, BRETSCHNEIDER, *A.* 540 [1939], 173. — B. Beim Behandeln von 1.4-Dilithium-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5) mit Kohlendioxyd in äther. Suspension bei —20° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 93). — Krystallpulver (aus 40%iger Essigsäure). F: 266° (Zers.) (SCH., BE.). — Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid unverändert (SCH., BE.).

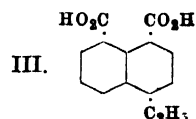
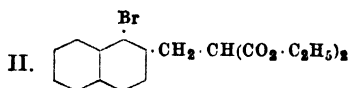
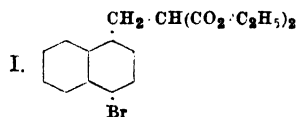
3. **1- α -Naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α -Naphthylbernsteinsäure** $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus α -Naphthylmalonsäure-diäthylester durch Umsetzung mit Bromessigester und Natrium in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur, und nachfolgende Verseifung mit 50%iger Kalilauge (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* 436, 81, 82). — Blättchen (aus Wasser). F: 206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Petroläther.

4. **2- α -Naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), [α -Naphthylmethyl]-malonsäure, β -[Naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure** $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit konz. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1843). — Krystalle (aus Wasser). F: 160—163°. — Spaltet leicht Kohlendioxyd ab.

Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von 1-Brom-methyl-naphthalin mit Natriummalonester in Benzol, neben anderen Produkten (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1843). — Kp_{11} : 221°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure in Eisessig β -[Naphthyl-(1)]-propionsäure.

β -[4-Brom-naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4Br$, Formel I. B. Beim Erhitzen von 4-Brom-1-brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1849). — Blättchen (aus Eisessig). F: 55°. Kp_{14} : 237°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure β -[4-Brom-naphthyl-(1)]-propionsäure.

5. **2- β -Naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), [β -Naphthylmethyl]-malonsäure, β -[Naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure** $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit konz. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1855). — Nadeln (aus Benzol). F: 94—95°.



Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von 2-Brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in Alkohol oder besser in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1855). — Kp_{13} : 214—216°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure β -[Naphthyl-(2)]-propionsäure.

β -[1-Brom-naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4Br$, Formel II. B. Durch Erhitzen von 1-Brom-2-brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in Benzol (MAYER,

bis 993]

SIEGLITZ, *B.* 55, 1859). — Blättchen (aus Alkohol). F: 79—80°. K_{p15} : 250—260°. — Liefert bei Verseifung mit konz. Kalilauge und nachfolgendem Erhitzen β -[1-Brom-naphthyl-(2)]-propionsäure.

6. 4-Äthyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Äthyl-naphthalsäure $C_{14}H_{12}O_4$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 5-Äthyl-acenaphthen mit Natriumdichromat in Eisessig zuerst auf dem Wasserbad, dann auf 140° (MAYER, KAUFMANN, *B.* 53, 294). — Geht bei 120° in das Anhydrid (Syst. Nr. 2482) über.

4. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_4$.

α -Isopropyl-naphthalin-dicarbonsäure-(α)-dimethylester $C_{17}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung (F: 132—134° und F: 192°) erhielten H. MEYER, BERNHAUER (*M.* 53/54, 746, 747) neben anderen Produkten bei der Behandlung von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure, Oxydation des Reaktionsprodukts mit siedender 5%iger Salpetersäure und nachfolgenden Veresterung.

5. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{16}O_4$.

1. 1-[α -Naphthyl]-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-[α -naphthylmethyl]-malonsäure, α -Äthyl- β -[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1845). — Nadeln (aus Benzol). F: 151—153°.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Brom-methyl-naphthalin mit Natrium-äthylmalonester in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1844). — K_{p12} : 227°.

2. 1-[β -Naphthyl]-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-[β -naphthylmethyl]-malonsäure, α -Äthyl- β -[naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1856). — Krystalle (aus Benzol). F: 150°.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-methyl-naphthalin mit Natrium-äthylmalonester in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1856). — Öl. K_{p13} : 225—227°.

6. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{20}O_4$.

α -Diisopropyl-naphthalin-dicarbonsäure-(α) $C_{18}H_{20}O_4 = [(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus α -Tetraisopropyl-naphthalin (E II 5, 478) bei mehrtägigem Kochen mit verd. Salpetersäure in Gegenwart von etwas Brom (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 747). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. [JACOBSHAGEN]

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

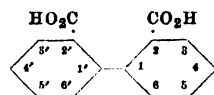
1. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$.

B. nebenstehende Formel (H 922; E I 401). Die angegebene Bezifferung wird in diesem Handbuch für die von Diphensäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Bei längerem Erwärmen von Phenanthren mit alkal.

Permanganat-Lösung (CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 769) oder mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CH., MOGGI, *G.* 57, 740). Beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Ozon in wasserhaltigem Chloroform unter Eiskühlung (OCHIAI, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 543, S. 63; *C.* 1927 II, 939; *Chem. Abstr.* 21 [1927], 3055). Durch Erhitzen von Kalium-2-brom-benzoat mit überschüssigem Kupferpulver auf 100° (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1873). — *Darstellung* aus Phenanthren durch Oxydation mit Chromschwefelsäure: ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1399; aus Phenanthrenchinon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad: CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 768; mit Chromschwefelsäure: OYSTER, ADKINS, *Am. Soc.* 43, 209; mit Chromschwefelsäure in Eisessig bei 125°: UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2071.

F: 228° (korr.) (PUFAHL, *B.* 62, 2821). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Diphensäure zeigen nach Erregung mit ultravioletem Licht blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Elektrolytische Dissoziationskonstante ¹⁾ der 1. Stufe $k_1 = \text{ca. } 5 \times 10^{-4}$ (geschätzt



¹⁾ Moderne Messungen fehlen.

nach den Leitfähigkeitsmessungen von OSTWALD, *J. pr.* [2] 82 [1885], 359; vgl. aber O., *Ph. Ch.* 3 [1889], 172). — Beim Erhitzen auf 238—239° erfolgt keine Anhydridbildung (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 45, 3072). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberacetat auf 180°, Lösen der Schmelze in Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure das Dianhydrid der 3,3'-Bis-hydroxymercuri-diphensäure (Syst. Nr. 2354) (SCHOELLER, D.R.P. 387850; *C.* 1924 I, 2397; *Frdl.* 14, 1363). — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation und Sublimation: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 396.

Funktionelle Derivate der Diphensäure.

Diphensäure-monomethylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 923). Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) und deren Methylester (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2075). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 583).

Diphensäure-dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 923). Dipolmoment (in Benzol-Lösung ermittelt): 2,3 D (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] 3, 372), 2,36 D (BRETSCHER, *Helv. phys. Acta* 2, 263; *C.* 1929 II, 2155). — Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) und deren Methylester (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2075). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 583).

Diphensäure-monoäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 923). F: 91° bis 92° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2073). — Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4), beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° Spuren von Fluorenon-carbonsäure-(4)-äthylester (U., K.). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 583).

Diphensäure-diäthylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 923). D₂₀²⁵: 1,1090 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). n_D²⁵: 1,5359; n_D⁵⁰: 1,5414; n_D⁶⁵: 1,5552; n_D⁸⁰: 1,5677 (v. AU., H.). — Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° geringe Mengen Fluorenon-carbonsäure-(4)-äthylester (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2075). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 583).

Diphensäure-mono-[d-octyl-(2)-ester], saurer Diphensäureester des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{22}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Aus Diphensäureanhydrid und d-Octanol-(2) (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1698). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—73°. [α]_D: +51° (absol. Alkohol; c = 5).

Saurer Diphensäureester des Äthylvinylcarbinols $C_{19}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2$. B. Durch Erhitzen von Äthylvinylcarbinol mit Diphensäureanhydrid (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* 127, 1176). — Nadeln. F: 55°.

Diphensäure-di-l-menthylester $C_{34}H_{46}O_4 = [-C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}]_2$. B. Aus Diphensäuredichlorid und l-Menthol in Pyridin oder bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Äther (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1698). — Tafeln (aus Petroläther). F: 126°. [α]_{546,1}: —120,4° (Chloroform; c = 5).

Saurer Diphensäureester des Santenols $C_{25}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. B. Aus Santenol und Diphensäureanhydrid bei 140—150° oder in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (KOMPPA, *B.* 62, 1751). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119—120°.

Diphensäure-monobenzylester $C_{21}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit Benzylalkohol auf 160° (LE FÈVRE, *Soc.* 1929, 737). — Würfel (aus 50%iger Essigsäure). F: 112—113°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Alkohol.

Diphensäure-mono- α -naphthylester $C_{24}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. B. Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit α -Naphthol auf 160° (LE FÈVRE, *Soc.* 1929, 737). — Prismen (aus Eisessig). F: 202—203°.

Diphensäure-mono- β -naphthylester $C_{24}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. B. Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit β -Naphthol auf 160° (LE FÈVRE, *Soc.* 1929, 738). — Prismen (aus Eisessig). F: 178—179°.

Diphensäure-anhydrid $C_{14}H_8O_3 = \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \cdot CO \end{array} O$ s. Syst. Nr. 2483.

Diphensäure-bis-[β -diäthylamino-äthylester] $C_{26}H_{36}O_4N_2 = [-C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. B. Beim Erwärmen von Diphensäuredichlorid mit β -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1399). — Zähflüssigkeit von angenehmem Geruch. Erstarrt nicht bei 0°. n_D²⁵: 1,528. Leicht löslich in Äther, Alkohol und verd. Salzsäure. — Pharmakologische Wirkung: R., J., *Am. Soc.* 47, 1401. — Hydrochlorid. Dickes Öl.

Diphensäure-dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 923). *B.* Aus Diphensäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 190—195° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2072), oder, neben dem Anhydrid, durch Kochen mit Thionylchlorid in Benzol (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1698). — F: 94—97° (U., K.), 97° (B., R.). — Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) (U., K.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther 2,2'-Bis-[α -oxy-benzhydryl]-diphenyl (TSCHITSCHIBABIN, SSERGEJEV, *B.* 59, 659).

Diphensäure - monoamid, Diphenamidsäure $C_{14}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 923). F: 190° (OYSTER, ADKINS, *Am. Soc.* 43, 209), 187—187,5° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2072). — Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) und deren Amid; beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° entsteht wenig Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid (U., K., *Am. Soc.* 46, 2075). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid auf 130—145° Diphensäure-imid und etwas Diphensäure-mononitril (U., K., *Am. Soc.* 46, 2072; U., CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 584). Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid und wenig Diphensäureimid (BELL, *Soc.* 1928, 3248).

Diphensäure-imid $C_{14}H_9O_2N = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix} NH$ s. Syst. Nr. 3225.

Diphensäure-diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 923). Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid und geringe Mengen Fluorenon-carbonsäure-(4) (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2075). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid auf 145° Diphensäure-dinitril und geringe Mengen einer bei 166—167° schmelzenden Verbindung (U., CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 584).

Diphensäure-mononitril, 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') $C_{14}H_9O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 923). *B.* Bei der Vakuumdestillation von 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid, neben wenig 4-Cyan-fluorenol (BELL, *Soc.* 1928, 3248). Neben überwiegenden Mengen Diphensäure-imid beim Erhitzen von Diphenamidsäure mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° (UNDERWOOD, CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 584). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (B.), 168° (U., CL.). — Gibt beim Erwärmen mit 65%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Diphensäure (U., CL.).

2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-[β -diäthylamino-äthylester] $C_{20}H_{22}O_2N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid mit β -Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (BELL, *Soc.* 1928, 3249). — Hydrochlorid $C_{20}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Tafeln. F: 189°. Löslich in Wasser.

Diphensäure-chlorid-nitril, 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid $C_{14}H_8ONCl = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Neben wenig Diphensäure-imid beim Erwärmen von Diphenamidsäure mit Thionylchlorid (BELL, *Soc.* 1928, 3248). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 84°. — Gibt bei der Destillation im Vakuum 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') und geringe Mengen 4-Cyan-fluorenol.

Diphensäure - dinitril, 2,2'-Dicyan - diphenyl $C_{14}H_8N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Diphensäure-diamid mit Eisessig und Acetanhydrid auf 145° (UNDERWOOD, CLOUGH, *Am. Soc.* 51, 584). — Krystalle (aus Methanol, Äther oder Aceton). F: 172°. Löslich in Methanol. — Liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Diphensäure; bei kürzerem Erhitzen mit stärkerer Schwefelsäure entsteht Diphensäure-monoamid.

Diphensäure-monohydrazid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Diphensäure-dihydrazid mit 4 Mol Kaliumferricyanid in wäßr. Ammoniak bei Gegenwart von Äther (KALB, GROSS, *B.* 59, 736). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 164° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Löslich in wäßr. Natronlauge, unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung. — Geht beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge oder beim Kochen mit Wasser in cyclisches Diphensäure-

hydrazid $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \\ | \\ C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. Nr. 3595) über.

Diphensäure-dihydrazid $C_{14}H_{14}O_3N_4 = [-C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Diphensäure-diäthylester im Rohr bei 170—180° (KALB, GROSS, *B.* 59, 736) oder auf Diphensäure-dimethylester in siedendem Methanol (BORSCHKE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* 475, 122). — Prismen (aus Alkohol). F: 215—216° (K., G.), 216—217° (B., M., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther (K., G.). — Schwer verseifbar (K., G.). Gibt beim Behandeln mit 4 Mol Kaliumferricyanid in wäßr. Ammoniak Diphensäure-monohydrazid und harzartige Produkte (K., G.). Liefert mit Chinon in kalter verdünnter Salzsäure „Diphenyl-2,2'-dicarbonyl-bis-azophenol-(4)“ (S. 658); bei der Umsetzung mit Chinonoxim entstehen harzige Produkte (B., M., B.).

Diphensäure-bis-benzylidenhydrazid $C_{38}H_{32}O_2N_4 = [-C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5]_2$. B. Aus Diphensäure-dihydrazid und Benzaldehyd in salzsaurer Lösung (KALB, GROSS, B. 59, 736) oder in siedendem Methanol (BORSCHKE, MÜLLER, BODENSTEIN, A. 475, 123). — Tafeln mit $1 C_6H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol durch Wasser); F: 178° (K., G.). Prismen (aus Alkohol); F: 186° bis 187° (B., M., B.).

Diphensäure-bis-[α -phenäthylidenhydrazid] $C_{30}H_{26}O_2N_4 = [-C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (BORSCHKE, MÜLLER, BODENSTEIN, A. 475, 123).

„**Diphenyl-2,2'-dicarbonyl-bis-azophenol-(4)**“ $C_{30}H_{18}O_4N_4 = [-C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O]_2$ bzw. $[-C_6H_4 \cdot CO \cdot N : N : C_6H_4 \cdot OH]_2$. B. Aus Diphensäuredihydrazid und Chinon in eisalter verdünnter Salzsäure (BORSCHKE, MÜLLER, BODENSTEIN, A. 475, 126, 128). — Braune Nadeln (aus Essigester). F: $170-171^\circ$.

Diphensäure-bis-anisylidenhydrazid $C_{30}H_{26}O_4N_4 = [-C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. Nadeln (aus Aceton). F: $224-225^\circ$ (BORSCHKE, MÜLLER, BODENSTEIN, A. 475, 123).

Substitutionsprodukte der Diphensäure.

5,5'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), **5,5'-Dichlor-diphensäure** $C_{14}H_8O_4Cl_2$, Formel I. B. Man diazotiert 4-Chlor-anthränilsäure in salzsaurer Lösung und trägt die Diazolösung unter Rühren bei 20° in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung ein (HUNN, Am. Soc. 45, 1028). — Strohgelbe Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: $297,5^\circ$ (unkorr.). Unlöslich in Wasser. schwer löslich in heißem Benzol und Äther, leicht in siedendem Alkohol und Aceton.

6,6'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), **6,6'-Dichlor-diphensäure** $C_{14}H_8O_4Cl_2$, Formel II.

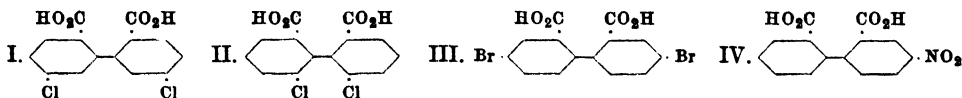
a) **Inakt. 6,6'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2')**, **dl-6,6'-Dichlor-diphensäure** $C_{14}H_8O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung des Dimethylesters oder des Diäthylesters (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1950). — Nadeln (aus Alkohol). F: 288° . — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 3-Chlor-2-jod-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf $230-240^\circ$ (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1950). — Prismen (aus Benzol). F: 156° .

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_4Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Dimethylester (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1950). — Tafeln (aus Alkohol). F: $103-104^\circ$.

b) **Rechtsdrehende 6,6'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2')**, **d-6,6'-Dichlor-diphensäure** $C_{14}H_8O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. B. Aus der inakt. Form über das Brucinsalz (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1950). — Tafeln. F: 259° . Die Lösung in Äther ist rechtsdrehend. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25} = -20,2^\circ$ (Wasser; c = 0,7). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_4Cl_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Tafeln. Wird bei 120° wasserfrei. F: 163° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = -58,6^\circ$ (Chloroform; c = 1,2).

c) **Links-drehende 6,6'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2')**, **l-6,6'-Dichlor-diphensäure** $C_{14}H_8O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. B. Aus der inakt. Form über das Brucinsalz (CHRISTIE, JAMES, KENNER, Soc. 123, 1950). — Tafeln. F: 259° . — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25} = +21,4^\circ$ (Wasser; c = 1). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_4Cl_2 + 3H_2O$. Prismen. F: 235° . Schwerer löslich als das Brucinsalz der d-Form. $[\alpha]_D^{25} = +2,0^\circ$ (Chloroform; c = 1,2).



4,4'-Dibrom-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), **4,4'-Dibrom-diphensäure** $C_{14}H_8O_4Br_2$, Formel III (H 924). Zur Bildung durch Oxydation von 2,7-Dibrom-phenanthrenchinon vgl. UNDERWOOD, CLOUGH, Am. Soc. 51, 585.

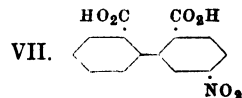
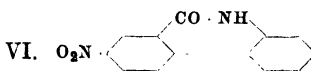
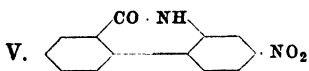
4-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), **4-Nitro-diphensäure** $C_{14}H_8O_4N$, Formel IV (H 925). Zur Bildung durch Oxydation von 2-Nitro-phenanthrenchinon vgl. MOORE, HUNTRESS, Am. Soc. 49, 1328. — F: $220-221^\circ$ (korr.) (M., H.). — Läßt sich durch Chinin nicht in optisch-aktive Komponenten spalten (BELL, ROBINSON, Soc. 1927, 2238). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf $150-160^\circ$ 7-Nitro-fluoren-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300) (M., H.). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid je nach den Bedingungen das Anhydrid (Syst. Nr. 2483) oder

das Dichlorid (s. u.) (B., R., *Soc.* 1927, 1697). Schmeckt bitter (M., H.). — Chininsalz. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 180° (B., R., *Soc.* 1927, 2238). Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_{546,1}^{20} + 106,4^{\circ}$.

4-Nitro-diphensäure-dichlorid $C_{14}H_7O_4NCl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. B. Durch langsames Zugeben von 4-Nitro-diphensäure zu warmem Thionylchlorid (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1697). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). F: 90—92°.

4-Nitro-diphensäure-amid-(2), **4-Nitro-2-diphenamidsäure** $C_{14}H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Neben 4-Nitro-diphensäure-amid-(2') durch Behandeln von [4-Nitro-diphensäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2483) mit eiskaltem wäßrigem Ammoniak (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1332). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204° (korr.). — Gibt beim Behandeln mit eiskalter Kaliumhypobromit-Lösung 2-Nitro-phenanthridon (Formel V; Syst. Nr. 3117).

4-Nitro-diphensäure-amid-(2'), **4-Nitro-2'-diphenamidsäure** $C_{14}H_{10}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 164—165° (korr.) (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1332). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumhypobromit-Lösung unter Eiskühlung 7-Nitro-phenanthridon (Formel VI; Syst. Nr. 3117).



5-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), **5-Nitro-diphensäure** $C_{14}H_9O_6N$, Formel VII (H 925). Läßt sich durch Brucin nicht in optisch-aktive Komponenten spalten (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2238). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 160° 6(?)-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300). — Brucinsalz. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_{546,1}^{20} - 10,4^{\circ}$ bis $-11,1^{\circ}$ (14,7 n-Essigsäure; c = 2,5).

6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), **6-Nitro-diphensäure** $C_{14}H_9O_6N$, Formel VIII auf S. 660.

a) **Inakt. 6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2')**, **dl-6-Nitro-diphensäure** $C_{14}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (H 925). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 155° 5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300) (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* 49, 1330). Wird durch Morphin oder Chinin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1696).

Dichlorid $C_{14}H_7O_4NCl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. B. Durch langsames Zugeben von 6-Nitro-diphensäure zu warmem Thionylchlorid (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1698). — Blaßgelbes Pulver. F: 87°.

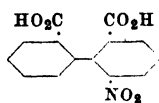
b) **Rechtsdrehende 6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2')**, **d-6-Nitro-diphensäure** $C_{14}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung von dl-6-Nitro-diphensäure mit Hilfe von Morphin oder Chinin (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1696, 2236). — $[\alpha]_{546,1}^{20} + 65,2^{\circ}$ (Alkohol; c = 3), -434° (0,4 n-Natronlauge; c = 4,7, berechnet auf freie Säure) (B., R., *Soc.* 1927, 2236). — Racemisiert sich bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid oder 6-stdg. Kochen mit Eisessig; das Natriumsalz racemisiert sich in wäßr. Lösung bei Raumtemperatur in 51 Tagen (B., R., *Soc.* 1927, 2236). Geschwindigkeit der Racemisierung in Cyclohexanon in Glas- und Quarzgefäßen bei 60° (Halbwertszeit 180 bzw. 900 Min.): KUHN, WAGNER-JAUREGG, *Naturwiss.* 17 [1929], 103; *M.* 53/54, 808. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° 5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300) (B., R., *Soc.* 1927, 2236). — Chininsalz. $[\alpha]_{546,1}^{20} + 286,6^{\circ}$ (Chloroform; c = 2,5) (B., R., *Soc.* 1927, 2236). Ist in Alkohol etwas schwerer löslich als das Chininsalz der l-Form.

c) **Links-drehende 6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2')**, **l-6-Nitro-diphensäure** $C_{14}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung von dl-6-Nitro-diphensäure mit Hilfe von Morphin oder Chinin (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1696, 2236). — $[\alpha]_{546,1}^{20} - 66,4^{\circ}$ (Alkohol; c = 4,9), $+433^{\circ}$ (0,26 n-Natronlauge; c = 4,7, berechnet auf freie Säure) (B., R., *Soc.* 1927, 2236). — Liefert beim Auflösen in überschüssigem Thionylchlorid ein Gemisch aus l- und dl-6-Nitro-diphensäure-dichlorid (F: 65—68°; $[\alpha]_{546,1}^{20} - 209,5^{\circ}$ in Chloroform) (B., R., *Soc.* 1927, 2236). — Chininsalz. $[\alpha]_{546,1}^{20} - 122,4^{\circ}$ (Chloroform; c = 2,5) (B., R., *Soc.* 1927, 2236).

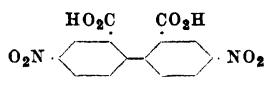
4,4'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), **4,4'-Dinitro-diphensäure** $C_{14}H_8O_6N_2$, Formel IX auf S. 660 (H 925). Zur Konfiguration vgl. UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* 46, 2076. — B. Zur Bildung durch Oxydation von 2,7-Dinitro-phenanthrenchinon (H 925) vgl. U., Ko., *Am. Soc.* 46,

2074. Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit N,N-Diäthyl-m-phenylendiamin, Natriumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1913). — Farblose, lösungsmittelhaltige Nadeln (aus Alkohol) (T.), Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser) (T.) oder Blättchen mit 1 H₂O (aus 20%igem Alkohol) (KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 289, 290). Schmilzt wasserfrei bei 257° (T.), 257—258° (korr.) (KUHN, A.). — Läßt sich nicht in optische Antipoden spalten (KUHN, A., *A.* 455, 282, 297; vgl. a. CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 616). Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 290° unter 12 mm Druck 4,4'-Dinitro-diphenyl (KUHN, A., *A.* 455, 290). Wird beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° oder mit Acetanhydrid und Essig auf 130—140° nicht verändert (U., Ko., *Am. Soc.* 46, 2074, 2076); das Anhydrid entsteht beim Kochen eines Gemisches von 4,4'-Dinitro-diphenylsäure mit 4,4'-Dinitro-diphenyldichlorid und Acetanhydrid (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1697). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,51) und Schwefelsäure auf 100° 4,6,4',6'-Tetranitro-diphenylsäure (CH., KE., *Soc.* 121, 619).

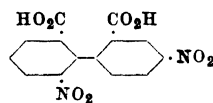
Dichlorid $C_{14}H_8O_6N_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$ (H 925). Beim Erhitzen mit 4,4'-Dinitro-diphenylsäure und Acetanhydrid entsteht [4,4'-Dinitro-diphenylsäure]-anhydrid (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 1697).



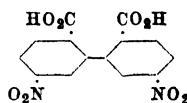
VIII.



IX.



X.



XI.

4,6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), 4,6'-Dinitro-diphenylsäure $C_{14}H_8O_6N_2$, Formel X.

a) **Inakt. 4,6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), dl-4,6'-Dinitro-diphenylsäure** $C_{14}H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (H 925 als 6,6'-Dinitro-diphenylsäure, β -Dinitrodiphenylsäure aufgeführt). Zur Konstitution vgl. a. KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 274, 281. Das von J. SCHMIDT, KÄMPF (*B.* 36 [1903], 3746, 3748; vgl. a. SCHULTZ, *A.* 203 [1880], 105) benutzte Ausgangsmaterial war 2,5-Dinitro-phenanthrenchinon (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 671; KUHN, A.; J. SCHMIDT, *Priv.-Mitt.*). — Kann mit Chinin, aber nicht mit Brucin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten werden (CH., H., KE., *Soc.* 1926, 675; KUHN, A., *A.* 455, 294). Liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Kupferpulver auf 285° unter 30 mm Druck 2,4'-Dinitro-diphenyl (CH., H., KE., *Soc.* 1926, 674). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,51) und Schwefelsäure auf 100° 4,6,4',6'-Tetranitro-diphenylsäure (CH., KE., *Soc.* 121, 619). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_6N_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: 209° (Zers.) (CH., H., KE.). $[\alpha]_D^{25}$: —13,3° (10n-Essigsäure; p = 1,5).

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Ist H 926 als 6,6'-Dinitro-diphenylsäure-dimethylester aufgeführt (vgl. CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 671; vgl. a. KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 281).

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 114° bis 115° (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 673).

Dichlorid $C_{14}H_8O_6N_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 120° (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 673).

Diamid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 247,5° (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 674).

b) **Rechtsdrehende 4,6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2,2'), d-4,6'-Dinitro-diphenylsäure** $C_{14}H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Chinin (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 676; KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 294). — F: 296° (CH., H., KE.), 303—304° (korr.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D^{25}$: +26,9° (Äther; p = 1) (CH., H., KE.); $[\alpha]_D^{25}$: —212,6° (2n-Sodalösung; c = 2, berechnet auf freie Säure) (KUHN, A.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: —186,4° (Wasser; p = 0,6) (CH., H., KE.). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_8O_6N_2 + \frac{1}{2}C_2H_5 \cdot OH$. F: 178—179° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: —218,1° (Chloroform; p = 1,4 für alkoholfreies Salz) (CH., H., KE.).

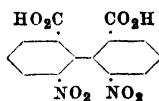
c) **Links-drehende 4,6'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(2,2'), l-4,6'-Dinitro-diphenylsäure** $C_{14}H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Chinin (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 676; KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 294). — F: 296° (CH., H., KE.). $[\alpha]_D^{25}$: —26,5° (Äther; p = 0,9) (CH., H., KE.); $[\alpha]_D^{25}$: +176°; $[\alpha]_D^{25}$: +142° (2n-Sodalösung; c = 2, berechnet auf freie Säure) (KUHN, A.). — Geschwindigkeit der Racemisierung durch 2n-Sodalösung (Halbwertszeit bei 73,5° ca. 215 Min., bei 98,2° 18 Min.) oder konz. Schwefelsäure (Halbwertszeit bei 98—100° 230 Min.): KUHN, A., *A.* 455,

295. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: +179,4° (Wasser; $p = 1,3$) (CH., H., KE.). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_8O_8N_2$ (bei 120° getrocknet). F: 162—163°; $[\alpha]_D^{25}$: —62,1° (Chloroform; $p = 1,4$) (CH., H., KE.).

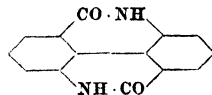
5.5' - Dinitro - diphenyl - dicarbonsäure - (2.2'), 5.5' - Dinitro - diphensäure $C_{14}H_8O_8N_2$, Formel XI. B. Durch Kochen des Dimethylesters mit 70%iger Schwefelsäure (PUFAHL, B. 62, 2819). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig); F: 285—287° (korr.; Zers.). Hellgelbe Nadeln mit $2CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_8N_2$. Schmilzt bei 190—200°. Fast unlöslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, löslich in 100 Tln. heißem Wasser.

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von geschmolzenem 2-Jod-4-nitro-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 200° (PUFAHL, B. 62, 2819). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 161° (korr.).

6.6' - Dinitro - diphenyl - dicarbonsäure - (2.2'), 6.6' - Dinitro - diphensäure $C_{14}H_8O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Die H 925 unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde als 4.6'-Dinitro-diphensäure (S. 660) erkannt (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, Soc. 1926, 671; KUHN, ALBRECHT, A. 455, 281).



a) **Inakt. 6.6' - Dinitro - diphenyl - dicarbonsäure - (2.2'), dl - 6.6' - Dinitro - diphensäure** $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Erhitzen des Dimethylesters oder des Diäthylesters mit ca. 70%iger Schwefelsäure (KENNER, STUBBINGS, Soc. 119, 598; KUHN, ALBRECHT, A. 455, 289). — Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 262° bis 263° (korr.) (KUHN, A.), 258—259° (KE., St.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (CHRISTIE, KE., Soc. 121, 617). Liefert beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig das Dilactam der 6.6'-Diamino-diphensäure (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3540) (KE., St., Soc. 119, 601). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,51) und Schwefelsäure auf 100° 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure (CH., KE., Soc. 121, 619). — Bleisalz. Krystalle. Löslich in heißem Wasser (KE., St.). — Über weitere Salze vgl. KE., St.



Dimethylester $C_{16}H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Die H 926 so formulierte Verbindung war 4.6'-Dinitro-diphensäure-dimethylester. — B. 6.6'-Dinitro-diphensäure-dimethylester entsteht beim Erhitzen von 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 225—235° (KENNER, STUBBINGS, Soc. 119, 598). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: 132—133°.

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von 2-Jod-3-nitro-benzoesäure-äthylester mit Kupferpulver auf 225—235° (KENNER, STUBBINGS, Soc. 119, 599; vgl. KUHN, ALBRECHT, A. 455, 289). — Gelbe Krystalle. F: 140—142° (KE., St.). — Liefert mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig unterhalb 40° das Dilactam der 6.6'-Diamino-diphensäure (Syst. Nr. 3540) und ein basisches Öl, das beim Aufbewahren in ein gelbes, schwer lösliches Produkt übergeht (KE., St.).

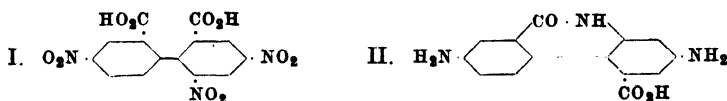
Dichlorid $C_{14}H_8O_8N_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. Prismen. F: 157° (KENNER, STUBBINGS, Soc. 119, 599). — Gibt mit Hydrazinhydrat in Benzol cyclisches 6.6'-Dinitro-diphensäure-hydrazid (Syst. Nr. 3595).

Diamid $C_{14}H_{10}O_8N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 276° (Zers.) (KENNER, STUBBINGS, Soc. 119, 599).

b) **Rechtsdrehende 6.6' - Dinitro - diphenyl - dicarbonsäure - (2.2'), d - 6.6' - Dinitro - diphensäure** $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin¹⁾ (CHRISTIE, KENNER, Soc. 121, 617; vgl. a. KUHN, ALBRECHT, A. 455, 291). — F: 230—231° (CH., KE.). — Zeigt bei 4-wöchigem Aufbewahren in Substanz oder 3-tägigem Stehenlassen der Lösung in überschüssiger 2n-Sodalösung keine Veränderung der Drehung (K., A.). Racemisiert sich bei 9-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 98° oder bei 2½-stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—150° nur unbedeutend (K., A.). Beim Erhitzen der Lösung in überschüssiger 2n-Sodalösung auf 140° bis 160° vermindert sich die Drehung unter partieller Zersetzung in 2 Stdn. um 4%, in 60 Stdn. um 22% (K., A.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: +225,3° (Wasser; $p = 1,8$) (CH., KE.). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_8N_2 + 8,5 H_2O$. F: 261° (Zers.) (CH., KE.). $[\alpha]_D^{25}$: +61,2° (wasserfreies Salz in Chloroform; $p = 1,7$). 1 g löst sich in ca. 375 cm³ siedendem Wasser und in 3750 cm³ Wasser bei Zimmertemperatur.

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] fanden INGERSOLL, LITTLE (Am. Soc. 56 [1934], 2124) in d-α-Phenäthylamin eine zur Spaltung besonders brauchbare Base. Sie geben an F: 231—231,5° (korr.); $[\alpha]_D^{25}$: +127,0° (freie Säure in Methanol); $[\alpha]_D^{25}$: +233,3° (Natriumsalz in Wasser).

c) **Links-drehende 6.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonssäure - (2.2')**, **l-6.6'-Dinitro-diphensäure** $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 617). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 230—238°. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25} = -169,7^\circ$ (Wasser; p = 0,09). — Brucinsalz $2C_{23}H_{36}O_4N_2 + C_{14}H_8O_8N_2 + 4H_2O$. F: 207—208° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = -43,7^\circ$ (Chloroform; p = 1,4 für wasserfreies Salz); 1 g löst sich in ca. 95 cm³ siedendem Wasser.



4.6.4'-Trinitro-diphenyl-dicarbonssäure - (2.2'), **4.6.4'-Trinitro-diphensäure** $C_{14}H_7O_{10}N_3$. Formel I.

a) Inaktive Form, dl-4.6.4'-Trinitro-diphensäure. B. Beim Kochen von 2.4.7-Trinitro-phenanthrenchinon mit Chromschwefelsäure (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 123, 780, 783; 1926, 473). — F: 292° (CH., KE., *Soc.* 1926, 473). — Läßt sich mit Hilfe von Chinidin oder besser mit Hilfe von Chinin (CH., KE., *Soc.* 1926, 473) oder mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* 123, 784; KUHN, ALBRECHT, A. 458, 226) in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure bei 100° 2.7-Diamino-phenanthridon-carbonsäure-(4) (Formel II; Syst. Nr. 3441) (CH., KE., *Soc.* 1926, 475). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpeterschwefelsäure auf 100° 4.6.4'.6'-Tetrinitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* 123, 784).

b) Rechtsdrehende Form, d-4.6.4'-Trinitro-diphensäure¹⁾. B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinidin oder besser Chinin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 1926, 474) oder mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* 123, 784; KUHN, ALBRECHT, A. 458, 226). — Prismen. F: 281—282° (Zers.) (CH., KE., *Soc.* 123, 785; 1926, 474), 279—280° (korr.; Zers.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D^{25} = +23,5^\circ$ (Äther; p = 3) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474). — Die Lösung in 2n-Sodalösung racemisiert sich bei 74,6° mit einer Halbwertszeit von 407 Min., bei 98,6° mit einer solchen von 50 Min. (KUHN, A.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25} = -151,1^\circ$ (Wasser; p = 0,8) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 222° (Zers.); $[\alpha]_D^{25} = -156,1^\circ$ (10n-Essigsäure; p = 1,25) (CH., KE., *Soc.* 1926, 473). — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 178°; $[\alpha]_D^{25} = +109,9^\circ$ (Chloroform; p = 0,7) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474; vgl. *Soc.* 123, 784). — Brucinsalz. F: 235—236° (korr.; Zers.); $[\alpha]_D^{25} = -9,5^\circ$ (10,4n-Essigsäure) (KUHN, A., A. 458, 226). Schwer löslich in Aceton.

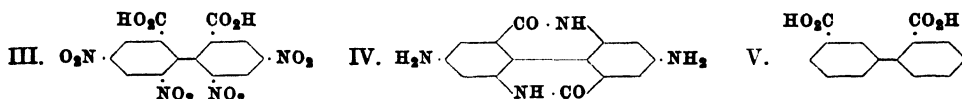
c) Links-drehende Form, l-4.6.4'-Trinitro-diphensäure¹⁾. B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinidin oder besser Chinin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 1926, 474) oder mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* 123, 784; KUHN, ALBRECHT, A. 458, 226). — F: 281—282° (korr.; Zers.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D^{25} = -15,1^\circ$ (Äther; p = 3) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25} = +136,6^\circ$ (Wasser; p = 1) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3$. F: 176° (Zers.); $[\alpha]_D^{25} = -77,5^\circ$ (Chloroform; p = 0,5) (CH., KE., *Soc.* 1926, 473). — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3 + \frac{1}{2} C_2H_5 \cdot OH$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 228°; $[\alpha]_D^{25} = -189,2^\circ$ (Chloroform; p = 0,7) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474; vgl. *Soc.* 123, 784). — Brucinsalz $2C_{23}H_{36}O_4N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3 + \frac{1}{2} H_2O$. F: 239—240° (Zers.); löslich in 1700 Tln. kaltem Wasser; $[\alpha]_D^{25} = -20,8^\circ$ (10 n-Essigsäure; c = 1) (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 123, 784). Hiermit vielleicht identisch ist ein in Aceton leicht lösliches Brucinsalz von KUHN, ALBRECHT (A. 458, 226), aus dem ein Natriumsalz von $[\alpha]_D^{25} = +33,3^\circ$ erhalten wurde.

4.6.4'.6' - Tetranitro - diphenyl - dicarbonssäure - (2.2'), **4.6.4'.6' - Tetranitro - diphensäure** $C_{14}H_6O_{12}N_4$, Formel III (H 926).

a) **Inakt. 4.6.4'.6' - Tetranitro - diphenyl - dicarbonssäure - (2.2')**, **dl-4.6.4'.6' - Tetranitro-diphensäure** $C_{14}H_6O_{12}N_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. B. Bei der Bildung aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester (ULLMANN, A. 866, 89; H 926) verseift man den erhaltenen Dimethylester zweckmäßiger mit 65%iger Schwefelsäure (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 618). Beim Erwärmen von 4.4', 4.6' oder 6.6'-Dinitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* 121, 619) oder von 4.6.4'-Trinitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* 123, 780, 784) mit Salpeterschwefelsäure auf 100°. — Tafeln (aus Wasser) (CH., KE., *Soc.* 121, 619); Stäbchen (aus Alkohol) (KUHN, ALBRECHT, A. 458, 222). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 288—289° (CH., KE., *Soc.* 121, 619; Ku., A.), bei raschem Erhitzen in einem auf 260° vorgewärmten Bad bei 295—296° (Ku., A.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* 121, 619; *Soc.* 123, 782; vgl. Ku., A.)

¹⁾ Zur Bezeichnung der aktiven Formen als d- und l-4.6.4'-Trinitro-diphensäure vgl. CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 1926, 474.

oder Chinidin (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2236) in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig das Dilactam der 4.6.4'.6'-Tetraamino-diphensäure (Formel IV; Syst. Nr. 3773a) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474).



Dimethylester $C_{18}H_{10}O_{12}N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 926). *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619). — Krystallisiert aus Methanol in lösungsmittelfreien Nadeln (F: 169°), aus Benzol in gelblichen Prismen mit $\frac{1}{2} C_6H_6$ (F: 148°), aus Xylol in gelben Prismen mit $\frac{1}{2} C_8H_{10}$ (F: 152°); der von ULLMANN (*A.* 366, 88) angegebene Schmelzpunkt 176° konnte nicht beobachtet werden (CH., K., *Soc.* 121, 619; 123, 782).

Diäthylester $C_{18}H_{14}O_{12}N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthylhalogenid (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619). — Benzolhaltige Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 103° unter Abgabe von Benzol, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 125°.

b) Rechtsdrehende 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), d-4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure $C_{14}H_6O_{12}N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619; 123, 782; vgl. KUHN, ALBRECHT, *A.* 458, 223) oder Chinidin (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2236). — Gelbe Krystalle mit 3 H₂O (durch Ansäuern des Brucinsalzes); schmilzt bei 53—54°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 226—227° (CH., KE., *Soc.* 123, 782; B., R.). Gelbliche Krystalle; sintert bei 220°; F: 258—259° (korr.) (KUHN, A.). $[\alpha]_{546,1}^{20} + 142,3^{\circ}$ (Alkohol; c = 1,85), +190,5° (0,1 n-Natronlauge; c = 2,1, auf freie Säure berechnet) (B., R.); $[\alpha]_D^{20} + 115^{\circ}$ (0,1 n-Natronlauge; p = 1,6, auf Natriumsalz berechnet) (CH., KE., *Soc.* 123, 782); $[\alpha]_D^{25} + 100,7^{\circ}$ (2 n-Sodalösung; c = 0,9, auf freie Säure berechnet) (KUHN, A.). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol und in 0,1 n-Natronlauge: B., R., *Soc.* 1927, 2237. — Verliert bei 9-stdg. Kochen mit Acetanhydrid 25% der Aktivität (B., R.); racemisiert sich nicht beim Kochen mit 2 n-Sodalösung oder beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 160—170° (KUHN, A.). — Chinidinsalz. F: 252° (Zers.); $[\alpha]_{546,1}^{20} + 243,5^{\circ}$ (14,7 n-Essigsäure; c = 2,2) (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2237). — Brucinsalz $2C_{25}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_6O_{12}N_4$. Gelbe Plättchen (aus Wasser) (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619), Nadeln (aus Aceton) (KUHN, ALBRECHT, *A.* 458, 223). F: 252° (Zers.) (CH., KE., *Soc.* 121, 619), 255° (korr.; Zers.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D^{20} + 22,2^{\circ}$ (10,4 n-Essigsäure; p = 1) (CH., KE., *Soc.* 121, 619). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in Essigsäure; 1 g löst sich in ca. 3500 cm³ siedendem Wasser (CH., KE., *Soc.* 121, 619).

c) Linksdrehende 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), l-4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure $C_{14}H_6O_{12}N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619; 123, 782; vgl. KUHN, ALBRECHT, *A.* 458, 223); über die Bildung durch Spaltung mit Hilfe von Chinidin vgl. BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2236. — Gelbe Krystalle mit 3 H₂O (durch Ansäuern des Brucinsalzes); schmilzt bei 52—53°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 226° (CH., KE., *Soc.* 123, 783). — Wird beim Kochen mit Thionylchlorid nicht racemisiert (B., R.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20} - 116^{\circ}$ (Wasser; p = 1,2) (CH., KE., *Soc.* 123, 783). — Brucinsalz $2C_{25}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_6O_{12}N_4 + 2,5 H_2O$. F: 197° (Zers.) (CH., KE., *Soc.* 121, 620; 123, 783; vgl. a. KUHN, A.). 1 g löst sich in ca. 1500 g siedendem Wasser; $[\alpha]_D^{20} - 39,4^{\circ}$ (p = 1; 10,4 n-Essigsäure) (CH., KE., *Soc.* 121, 620).

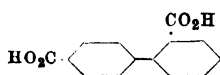
2. Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3'), Isodiphensäure $C_{14}H_{10}O_4$, Formel V (H 926). *B.* Durch Oxydation von 2.3'-Dimethyl-diphenyl mit siedender verdünnter Permanganat-Lösung (MAYER, FREITAG, *B.* 54, 354). Beim Schmelzen von Fluorenon-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1300) mit Kaliumhydroxyd (SIEGLITZ, SCHATZKES, *B.* 54, 2071). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° geringe Mengen Fluorenon-carbonsäure-(1) (M., F.).

Diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Stäbchen (aus sehr verd. Ammoniak). F: 182—183° (MAYER, FREITAG, *B.* 54, 355).

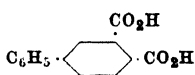
3. Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4') $C_{14}H_{10}O_4$, Formel VI auf S. 664 (H 926). *B.* Beim Schmelzen von Di-fluorenonyl-(2)-keton (E II 7, 849) mit Kaliumhydroxyd bei 260—270° (DZIEWONSKI, PANEK, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 749; *C.* 1928 II, 445). Durch Oxydation von 2.4'-Dimethyl-diphenyl (o.p-Ditolyl) mit neutraler Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT,

Am. Soc. 48, 1380). — F: 265° (G., PE.). Schwer löslich in Wasser (G., PE.), sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol (D., PA.). — Spaltet beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von Fluorenon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1300) (G., PE.). — Silbersalz. Schmilzt entgegen älteren Angaben nicht beim Erhitzen, sondern zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Abscheidung von Silber (G., PE.).

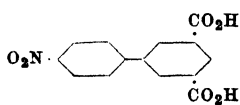
4. **Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4), 4-Phenyl-phthalsäure** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel VII. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-4-phenyl-benzoesäure mit heißer sodaalkalischer Permanganat-Lösung (ZINCKE, NASSAUER bei v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2184). — Krystalle. F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Benzin. — Geht beim Schmelzen oder besser beim Aufbewahren mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur in das Anhydrid (Syst. Nr. 2483) über.



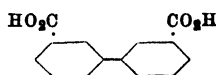
VI.



VII.



VIII.



IX.

5. **Diphenyl-dicarbonsäure-(3.5), 5-Phenyl-isophthalsäure** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$.

4'-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(3.5), 5-[4-Nitro-phenyl]-isophthalsäure $C_{14}H_9O_5N$, Formel VIII. *B.* Neben 4-Nitro-benzoesäure bei der Oxydation von 3-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzoesäure mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 110—120° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2840). In sehr geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzol mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 80—90° (V., F., W., *B.* 62, 2839). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: ca. 300° (korr.; Zers.). Löslich in kaltem Aceton und in heißem Wasser, Alkohol, Methanol und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform und Benzol-Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Petroläther.

Dimethylester $C_{16}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 246° (korr.; Zers.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2839). Schwer löslich in Methanol, Benzol und Toluol.

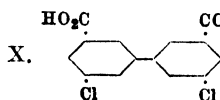
Diäthylester $C_{18}H_{17}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 172° bis 174° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2839). Löslich in Chloroform und Alkohol.

6. **Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel IX (H 927). *B.* Neben Benzoesäure beim Schmelzen von Dianthrachinonyl-(1.1') mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 200° (ECKERT, *B.* 58, 321).

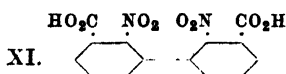
5.5'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_4Cl_2$, Formel X. *B.* Durch Hydrolyse des Dimethylesters mit verd. Natronlauge (MCALISTER, KENNER, *Soc.* 1928, 1916). — Krystallaggregate (aus Eisessig). F: 358—360°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Das Cinchoninsalz ist amorph, das Chinidinsalz ist ölig. — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_8N_2 + C_{14}H_8O_4Cl_2$. Prismen (aus Methanol). F: 170—172°; zersetzt sich bei 174°. $[\alpha]_D^{25}$: —132° (Alkohol; p = 0,2). Schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Äther. — Morphinsalz $C_{17}H_{19}O_8N + C_{14}H_8O_4Cl_2$. Krystallaggregate (aus Methanol). F: 218—219°; zersetzt sich bei 223—225°. $[\alpha]_D^{25}$: —30° (Alkohol; p = 0,2). Schwer löslich in Methanol und Alkohol; unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Äther. — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_4Cl_2$. Prismen (aus Methanol). F: 178—179°; zersetzt sich bei 191—193°. $[\alpha]_D^{25}$: —5,2° (Chloroform; p = 0,8).

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-3-jod-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 265—270° (MCALISTER, KENNER, *Soc.* 1928, 1916). — Krystalle (aus Benzol). F: 156°.

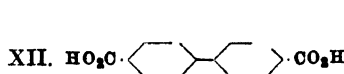
2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_6N_2$, Formel XI. *B.* Durch Hydrolyse des Diäthylesters mit 70%iger Schwefelsäure (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1804). — Gelbe Nadeln. F: 286° (Zers.).



X.



XI.



XII.

Diäthylester $C_{18}H_{15}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Kupferpulver auf 3-Brom-2-nitro-benzoesäure-äthylester bei 180° (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1804). — Tafeln (aus Petroläther). F: 113°.

7. **Diphenyl - dicarbonsäure - (4.4')** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel XII (H 927). *B.* Neben überwiegenden Mengen Benzoesäure bei der Hydrierung von 4-Brom-benzoesäure bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methyllalkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHMIDT, *B.* 62, 2618). — Zur Darstellung durch Oxydation von p,p-Ditolyl mit Chromessigsäure und mit Permanganat (H 927) vgl. WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] 3, 369. — Bei 18-stdg. Erhitzen mit etwas mehr als 4 Mol Brom und etwas Wasser auf 270—300° im Rohr entsteht ein rotes amorphes Produkt (R. MEYER, W. MEYER, TAEGER, *B.* 53, 2051).

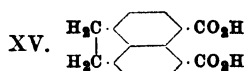
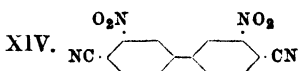
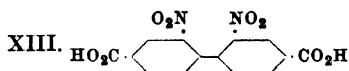
Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 927). Dipolmoment: 2,2 D (verd. Lösung; Benzol) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] 3, 372).

Diphenylester $C_{26}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 213° (korr.); ist bis 245° (korr.) kristallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 235).

Dinitril, 4,4'-Dicyan-diphenyl $C_{14}H_8N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 928). *B.* Aus diazotiertem Benzidin und warmer wäßriger Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (FERRISS, TURNER, *Soc.* 117, 1149). — F: 235° (unkorr.) (F., T.). Dipolmoment: 1,14 D (verd. Lösung; Benzol) (BRETSCHER, *Helv. phys. Acta* 1 [1928], 361; *C.* 1929 II, 2155).

2,2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_8O_8N_2$, Formel XIII (H 928). *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzoesäure durch Erhitzen mit Kupferpulver (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2238). — Läßt sich durch Brucin nicht in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

3,3'-Dinitro - diphenyl - dicarbonsäure - (4.4') - dinitril, 3,3' - Dinitro - 4,4' - dicyan - diphenyl $C_{14}H_6O_8N_4$, Formel XIV. Die von CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT (*Soc.* 103, 2082) aus diazotiertem 3,3'-Dinitro-benzidin und Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung erhaltene, als Tetra-nitro-benzerythren-dicarbonsäuredinitril (E I 9, 423) aufgefaßte Verbindung wurde als nicht rein erhaltenes 3,3'-Dinitro-4,4'-dicyan-diphenyl erkannt (HODGSON, HOLT, *Soc.* 1934, 1431). Reines 3,3'-Dinitro-4,4'-dicyan-diphenyl bildet rote Blättchen (aus Nitrobenzol); F: 280° (H., H., *Soc.* 1934, 1433).



8. **Acenaphthen - dicarbonsäure - (5.6)** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel XV (E I 401). *B.* Aus 5,6-Diacetyl-acenaphthen oder 5,6-Bis-chloracetyl-acenaphthen (E II 7, 703, 704) durch Einw. von alkal. Hypochlorit-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 479916; *Frdl.* 16, 517). — Schmilzt nicht bis 300°.

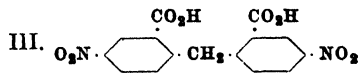
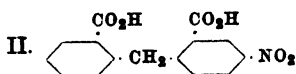
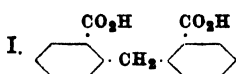
2. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. **Diphenylmethan - α,α - dicarbonsäure, Diphenylmalonsäure** $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben etwas Phenyltartronsäure-diäthylester aus Mesoxalsäure-diäthylester und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 70° (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1813). — Prismen (aus Alkohol). F: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 106—108° Diphenylessigsäure und Diphenylacetamid.

2. **Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2')** $C_{16}H_{12}O_4$, Formel I (H 928). *B.* Durch Reduktion des Lactons der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2') (vgl. H 928) mit rotem Phosphor und Jod in siedendem Eisessig (BUTLER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2618). — F: 261°. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen 4-Nitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2.2') oder 4,4'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2'). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{16}H_{12}O_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 180—182° (Zers.). $[\alpha]_D$: —27,3° (Chloroform).

4-Nitro - diphenylmethan - dicarbonsäure - (2.2') $C_{15}H_{11}O_6N$, Formel II. *B.* Durch Eintragen von 1 cm³ rauchender Salpetersäure (D: 1,50) in eine Lösung von 2 g Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') in 20 cm³ konz. Schwefelsäure bei 10°, Erwärmen auf 80°, Zufügen von weiteren 0,8 cm³ Salpetersäure und 18-stdg. Erwärmen auf 80—85° (BUTLER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2619). — Blaßgelbe Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 284—285°.



4,4'-Dinitro - diphenylmethan - dicarbonsäure - (2.2') $C_{16}H_{10}O_6N_2$, Formel III. *B.* Aus Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') und Salpeterschwefelsäure bei —5° (BUTLER, ADAMS,

Am. Soc. 47, 2618; vgl. DUVAL, *C. r.* 141 [1905], 198). — Blaßgelbe Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 237—238°. — Brucinsalz $2C_{13}H_{26}O_4N_2 + C_{15}H_{10}O_6N_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —6,5° (Chloroform).

3. **Diphenylmethan-dicarbonssäure-(4.4')** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

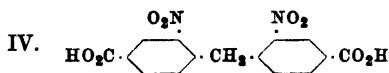
2.2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonssäure-(4.4')

$C_{15}H_{10}O_6N_2$, Formel IV (H 930). Blaßgelbe Krystalle.

F: 286° (BUTLER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2619). —

Brucinsalz $2C_{13}H_{26}O_4N_2 + C_{15}H_{10}O_6N_2$. Krystalle.

Zersetzt sich bei 136—141°. $[\alpha]_D^{20}$: —2,5° (Chloroform) (B., A.).



4. **Derivate von Diphenylmethandicarbonssäuren** $C_{15}H_{12}O_4 = CH_2(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ mit unbekannter Stellung der Carboxylgruppen.

Dichlor-diphenylmethan-dicarbonssäure aus 2-Chlor-benzoesäure $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. B. Man versetzt eine Lösung von 50 g 2-Chlor-benzoesäure in 200 g konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit 4,8 g Paraformaldehyd, rührt bis zur Lösung und läßt 72 Stdn. stehen (WEIL, D.R.P. 416544; *C.* 1925 II, 1806; *Frdl.* 15, 264). — F: 274°. Schwer löslich in Wasser.

Dichlor-diphenylmethan-dicarbonssäure aus 4-Chlor-benzoesäure $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. B. Man versetzt eine Lösung von 50 g 4-Chlor-benzoesäure in 400 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit 12 g 40%iger Formaldehyd-Lösung, rührt bis zur Lösung und läßt 72 Stdn. stehen (WEIL, D.R.P. 416544; *C.* 1925 II, 1806; *Frdl.* 15, 264). — Krystalle. Schmilzt etwas oberhalb 300°.

3. **Dicarbonssäuren** $C_{16}H_{14}O_4$.

1. **8-Phenyl-octatetraen-(1.3.5.7)-dicarbonssäure-(1.1), [η -Phenyl- β,δ,ζ -heptatrienyliden]-malonsäure** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH:CH]_3 \cdot CH: C(CO_2H)_2$. B. Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Malonsäure mit 1-Phenyl-heptatrien-(1.3.5)-al-(7) in Eisessig auf 100° (VORLÄNDER, FISCHER, KUNZE, *B.* 58, 1290). — Nicht rein erhalten. Orangefarbene Krystalle. F: ca. 195° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkel-braungelbe Färbung. Die Lösung in Alkalilauge ist farblos.

2. **1.2-Diphenyl-äthan-dicarbonssäure-(1.1), Phenyl-benzyl-malonsäure** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CO_2H)_2$.

Amid-nitril, Phenyl-benzyl-cyanacetamid $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Einw. von Benzylchlorid auf Kaliverbindungen des Phenylcyanacetamids (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* 1921 IV, 126; *Frdl.* 13, 808). — F: 135°.

Dinitril, Phenyl-benzyl-malonitril, α,α -Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CN)_2$ (H 930). B. Durch Destillation von Phenyl-benzyl-cyanacetamid mit Phosphorpentachlorid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* 1921 IV, 126; *Frdl.* 13, 808). — F: 97°. K_{P11} : 194°. — Gibt bei der Einw. von Kaliumhypobromit- oder -hypochlorit-Lösung 5-Phenyl-5-benzyl-hydantoin (Syst. Nr. 3595).

3. **1.2-Diphenyl-äthan-dicarbonssäure-(1.2), Dibenzyl- α,α' -dicarbonssäure, α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) **dl- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure, niedrigerschmelzende α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure**, α -Dibenzyl-dicarbonssäure $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 930; E I 403). B. Neben überwiegenden Mengen meso- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure bei der Hydrierung von Diphenylmaleinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in saurer Lösung (MADINAVEITIA, RIBAS, *An. Soc. españ.* 23, 96; *C.* 1925 I, 2554). Aus der höherschmelzenden α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure durch Erhitzen auf 230° und Hydrolyse des entstandenen Anhydrids mit Kalilauge (E. BERNER, zit. bei KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* 61, 503) oder durch 2-stdg. Erhitzen des Bariumsalzes mit Wasser auf 180° (vgl. H 931) (MA., RI., *An. Soc. españ.* 23, 138; *C.* 1925 II, 1028). Das Lithiumsalz entsteht bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das aus Stilben und Lithium in Äther erhaltene α,α' -Dilithium-dibenzyl (Syst. Nr. 2357) und auf die aus Isostilben und Lithium in Äther erhaltene Lithiumverbindung (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 107, 114). — Stäbchen (aus Eisessig); F: 241° (Zers.) (SCH., B.). Krystalle (aus Wasser); schmilzt bei 187° (korr.), wird wieder fest und schmilzt nochmals bei 229° (korr.) (K., W.-J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 6692,1 cal₁₅/g (VERKADE, COOPS, *R.* 47, 608). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei 20—20,5° (aus p_K -Messungen): K., W.-J., *B.* 61, 500. — Oberflächenspannung der wäßr. Lösung des neutralen Natrium-

salzes: RIBAS, *An. Soc. españ.* 23, 148; *C. 1925 II*, 1028. — $\text{KC}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4 + \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kristallaggregate. Gibt bei 110° 1 H_2O , bei 140° den Rest ab (MADINAVEITIA, RIBAS, *An. Soc. españ.* 23, 138; *C. 1925 II*, 1028). — $\text{KC}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4$. Schuppen (M., R.). — $\text{Ca}(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Schuppen (M., R.). — $\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2 + 2\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., R.). — $\text{Zn}(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (M., R.).

Dimethylester $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ (E I 404). *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther + Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 114). — Prismen (aus Propylalkohol). *F.*: 169° ; die Schmelze wird bei 191° klar. Sublimiert bei 110° in Tafeln.

Diäthylester $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 931; E I 404). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2448,8 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* 39, Nr. 6, S. 120; *C. 1926 II*, 2538). Wärmetönung der Auflösung in Benzol: *B.*

Dinitril, niedrigerschmelzendes α, α' -Dicyan-dibenzyl $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{NC} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ (H 931; E I 404). *B.* Zur Bildung neben dem höherschmelzenden Dinitril (s. u.) durch Einw. von Kaliumcyanid auf α -Phenyl-zimtsäurenitril (LAPWORTH, *Soc.* 83, 998, 1003) vgl. a. LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1710; I. G. Farbenind., D.R.P. 427 416; *C. 1926 II*, 1100; *Frdl.* 15, 1713. Ein Gemisch der stereoisomeren Dinitrile entsteht ferner beim Behandeln von α -Acetyl-benzylcyanid mit ca. 2%iger Natriummethylat-Lösung und äther. Jodlösung (HELLER, *J. pr.* [2] 120, 196). $\text{dl-}\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-bernsteinsäuredinitril entsteht aus α -Mercapto-phenyl-acetonitril oder besser aus α -Rhodan-phenylacetonitril (Syst. Nr. 1071) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1985, 1986, 1990, 1992; *C. 1930 I*, 3551) und aus α, α' -Dicyan-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1071) beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (K., P.). — *F.*: 164° (K., P.).

b) meso- α, α' -Diphenyl-bernsteinsäure, höherschmelzende α, α' -Diphenyl-bernsteinsäure, β -Dibenzylldicarbonsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (H 932; E I 404). *B.* Beim Erwärmen des Diamids mit 50–70%iger Schwefelsäure auf 120° bis 125° (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1711). Neben geringen Mengen $\text{dl-}\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-bernsteinsäure bei der Hydrierung von Diphenylmaleinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in saurer oder besser in neutraler Lösung (MADINAVEITIA, RIBAS, *An. Soc. españ.* 23, 96; *C. 1925 I*, 2554). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Stilbendikalium (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 115). Über Bildung beim Aufbewahren von *d*-, *l*- oder $\text{dl-}\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid in wasserhaltigen Lösungsmitteln vgl. WREN, WRIGHT, *Soc.* 1929, 140, 141¹⁾. — *F.*: 237° (korr.) (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* 61, 503). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (L., McR.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 6696,7 cal₁₈/g (VERKADE, COOPS, *R.* 47, 608). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei $18,3^\circ$ und $19,6^\circ$ (aus *p_H*-Messungen): K., W.-J. — Das Ammoniumsalz gibt bei der trockenen Destillation unter 13 mm Druck bei 170 – 230° α, α' -Diphenyl-bernsteinsäureimid (Syst. Nr. 3225) (L., McR.). — Natriumsalz. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: RIBAS, *An. Soc. españ.* 23, 148; *C. 1925 II*, 1028. — $\text{KC}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Zerfällt leicht in die freie Säure und das neutrale Kaliumsalz (MADINAVEITIA, Rl., *An. Soc. españ.* 23, 138; *C. 1925 II*, 1028).

Dimethylester $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ (E I 404). *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther + Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 113, 115). — *F.*: 220° .

Diäthylester $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (H 932; E I 405). *B.* Entsteht neben Diphenylmaleinsäure-diäthylester und Diphenylmaleinsäure beim Behandeln von Phenylbromessigester mit Natriumamid in Äther in der Kälte (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 395). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2447,4 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* [B] 39, Nr. 6, S. 128, 130; *C. 1926 II*, 2537). Wärmetönung der Auflösung in Benzol: *B.*

Diamid $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. *B.* Durch Einw. von 90%iger Schwefelsäure auf das aus α -Phenyl-zimtsäurenitril und Kaliumcyanid (vgl. H 931 bis 932) erhaltene Gemisch von *dl*- und *meso-}\alpha, \alpha'-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril auf dem Wasserbad (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* 121, 1710). — Prismen (aus Eisessig). Erweicht bei 295° ; *F.*: 310° . Unlöslich in Benzol, Petroläther und Äther, sehr schwer löslich in Aceton und Alkohol, schwer in kaltem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit 50–70%iger Schwefelsäure auf 120° bis 125° *meso-}\alpha, \alpha'-Diphenyl-bernsteinsäure.**

Dinitril, höherschmelzendes α, α' -Dicyan-dibenzyl $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{NC} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ (H 932; E I 405). *B.* s. o. bei $\text{dl-}\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-bernsteinsäuredinitril. Entsteht ferner beim Kochen von α, α' -Dicyan-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1071) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1984; *C. 1930 I*, 3551).

¹⁾ Vgl. darüber auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] WREN, MILLER, *Soc.* 1935, 157.

c) **Substitutionsprodukte der α,α' -Diphenyl-bernsteinsäuren.**

α -Phenyl- α' -[3-nitro-phenyl]-bernsteinsäure, m-Nitrodiphenylbernsteinsäure $C_{16}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Verseifung des Dinitrils mit konz. Salzsäure im Rohr bei 150—170° (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 369). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 235°.

Dinitril, 3-Nitro- α,α' -dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{11}O_2N_4 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ (Gemisch von Stereoisomeren). B. Aus 3-Nitro- α -phenyl-zimtsäure-nitril beim Kochen mit Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid und etwas Piperidin in wäbr. Alkohol oder beim Erwärmen mit Blausäure in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] 109, 368). — Nadeln (aus Ameisensäure). Schmilzt bei 175—182°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in kalter Ameisensäure.

α,α' -Bis-[4-nitro-phenyl]-bernsteinsäure-diamid, α,α' -Bis-[4-nitro-phenyl]-succinamid $C_{16}H_{14}O_6N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei der Einw. von arsanilsaurem Natrium auf 4-Nitro-phenylbromacetamid in wäbrg-alkoholischer Sodalösung auf dem Wasserbad (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] 48, 1249). — Ziegelrote Krystalle (aus 65 %iger Essigsäure). F: 212°. Unlöslich in Sodalösung, Wasser und Alkohol.

4. **Dibenzyl-dicarbon säure-(2.2'), 1.2-Bis-[2-carboxy-phenyl]-äthan** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 933). B. Durch 38-stdg. Kochen des Diamids mit 40 %iger wäbrg-alkoholischer Kalilauge (FUSON, *Am. Soc.* 48, 835).

Diamid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei 5-stdg. Kochen des Dinitrils mit 40 %iger wäbrg-alkoholischer Kalilauge (FUSON, *Am. Soc.* 48, 835). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241—242°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch wäbrg-alkoholische Kalilauge sehr langsam hydrolysiert.

Dinitril, 2,2'-Dicyan-dibenzyl, 1,2-Bis-[2-cyan-phenyl]-äthan $C_{16}H_{12}N_4 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. Das Mol.-Gew. ist in Aceton ebullioskopisch bestimmt. — B. Bei der Einw. von Methyl- oder Äthylmagnesiumhalogeniden auf 2-Cyan-benzylbromid oder -jodid in Äther (FUSON, *Am. Soc.* 48, 834). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 138,5—139,5°. Löslich in Benzol und heißem Aceton, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Äther. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht verseift. Gibt bei 5-stdg. Kochen mit 40 %iger wäbrg-alkoholischer Kalilauge das Diamid (s. o.) und geringe Mengen der freien Säure.

α,α' -Dibrom-dibenzyl-dicarbon säure-(2.2')-dimethylester, Dibromid des Stilben-dicarbon säure-(2.2')-dimethylesters $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Stilben-dicarbon säure-(2.2')-dimethylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 40°, neben anderen Produkten (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 46). — Krystalle (aus Eisessig). F: 198° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad oder mit Triäthylamin in Toluol im Rohr auf 170° Stilben-dicarbon säure-(2.2')-dimethylester (R., *Helv.* 5, 49). Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonat in 50 %igem Alkohol Desoxybenzoin-dicarbon säure-(2.2') und wenig Diphthalidyl-(3.3') (Syst. Nr. 2768) (R., *Helv.* 5, 56); Desoxybenzoin-dicarbon säure-(2.2') entsteht wahrscheinlich auch bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen, neben Stilben-dicarbon säure-(2.2'), geringen Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ (F: 250° unter Dunkelrotfärbung) und anderen Produkten (R., *Helv.* 5, 49).

α,α' -Dibrom-dibenzyl-dicarbon säure-(2.2')-diäthylester, Dibromid des Stilben-dicarbon säure-(2.2')-diäthylesters $C_{20}H_{20}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Stilben-dicarbon säure-(2.2')-diäthylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Eis (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur unter Abspaltung von Äthylbromid und erstarrt dabei wieder.

α,α' -Dibrom-dibenzyl-dicarbon säure-(2.2')-diphenylester, Dibromid des Stilben-dicarbon säure-(2.2')-diphenylesters $C_{22}H_{20}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Stilben-dicarbon säure-(2.2')-diphenylester und 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 51). — Krystalle (aus Eisessig). F: 222° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad geringe Mengen Stilben-dicarbon säure-(2.2')-diphenylester.

5. **2-o-Diphenyl-äthan-dicarbon säure-(1.1), 2-Phenyl-benzylmalon säure** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit wäbrg-alkoholischem Alkali (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 276). — Sehr unbeständig. Geht beim Erhitzen mit Wasser in 2-Phenyl-hydrozimtsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus 2-Phenyl-benzylbromid und Natriummalonester (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 276). — Öl. Kp_{12} : 245—250°.

4. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$.

1. **1,3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1,2), α -Phenyl- α' -benzyl-bernsteinsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 936). B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Polyporsäure (E II 8, 514) mit 10–15%iger Kalilauge (KÖGL, BECKER, A. 465, 237, 238). Man behandelt 9,8 g Benzylmalonester und 10 g Phenylbromessigester mit einer Lösung von 0,9 g Natrium in 15 g absol. Alkohol, fraktioniert das Reaktionsprodukt im Hochvakuum und verseift den erhaltenen Ester (K_p : 200°) durch 4–5-stdg. Erhitzen mit 25 cm³ Salzsäure auf 190–200° (K., B., A. 465, 239; vgl. AVERY, URSON, *Am. Soc.* 30, 600; H 936). — F: 176–177° (K., B.).

2. **1,3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1,3), α,α' -Diphenyl-glutarsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Verseifung des Dimethylesters (s. u.) mit methyl-alkoholischer Natronlauge (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1304). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 185–186,5°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Butylalkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form (H 937). B. s. bei der höherschmelzenden Form. — F: 164,5–165,5° (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1304).

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Gemisch von Stereoisomeren). B. Beim Erhitzen von Phenylmalonsäure-dimethylester mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1303). — K_p : 205° bis 210°. — Gibt bei der Verseifung höherschmelzende und niedrigerschmelzende α,α' -Diphenyl-glutarsäure.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vermutlich Gemisch von Stereoisomeren). B. Analog dem Dimethylester (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1304). — K_p : 216–217°.

Dinitril, 1,3-Diphenyl-1,3-dicyan-propan $C_{17}H_{14}N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (vermutlich Gemisch von Stereoisomeren) (H 937). B. Durch Umsetzung von Phenylcyanessigsäure-äthylester mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1304). Zur Bildung nach ZELINSKY, FELDMANN (B. 22, 3290, 3292; H 937 im Artikel α,α' -Diphenyl-glutarsäure) vgl. SOUTHER. — F: 66°. K_p : 220–227°. Bei der Verseifung unter verschiedenen Bedingungen wurden keine reinen Säuren erhalten.

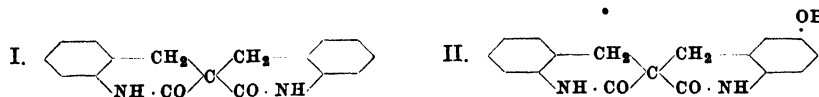
3. **1,3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(2,2), Dibenzylmalonsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

Dibenzylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{45}H_{36}O_8 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C[CO_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)]_2$. B. Durch Einw. von Dibenzylmalonsäure (E I 407) auf Diphenylketen in Äther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 297). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 104°.

Bis-[3-chlor-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 3,3'-Dichlor-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_4Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Neben [3-Chlor-benzyl]-malonsäure-diäthylester bei der Kondensation von 3-Chlor-benzylchlorid mit Natriummalonester (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1460). — Nicht rein erhalten. Sehr viscos Flüssigkeit. $K_{p_{51}}$: 280°.

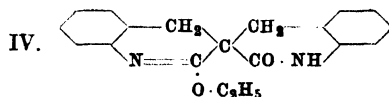
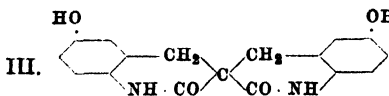
Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-dimethylester, 2,2'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{18}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Neben [2-Nitro-benzyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid auf Natrium-malonsäure-dimethylester (LEUCHS, v. KATINSKY, B. 55, 721). — Tafeln oder Prismen (aus Methanol). F: 137–138°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und warmem Aceton.

Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 2,2'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 938; E I 408). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und halbesättigter alkoholischer Salzsäure bei –5° bis +10° 2,2'-Diaminodibenzylmalonsäure-diäthylester (E I 14, 648) (LEUCHS, v. KATINSKY, B. 55, 714, 718, 722; vgl. a. RADULESCU, B. 44, 1024; C. 1912 II, 1365). Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig oder mit granuliertem Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure



in der Wärme entsteht als Hauptprodukt Bis-hydrocarbostyryl-spiran-(3,3') (Formel I; H 24 415) (L., v. K., B. 55, 710, 715; vgl. LELLMANN, SCHLEICH, B. 20, 441; R., B. 44, 1024) daneben bilden sich außer chlorhaltigen Produkten die Spirane der Formeln II und III (Syst.

Nr. 3636 und 3637) und der Monoäthyläther des Bis-hydrocarbostyryl-spirans-(3.3') (Formel IV; Syst. Nr. 3635) (L., v. K., B. 55, 711, 713, 716). Die Überführung in Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure (vgl. H 938) läßt sich auch durch kurzes Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180—185° bewirken



(GABRIEL, WOLTER, B. 56, 2446). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 0° Bis-[2.4-dinitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester (RADULESCU, C. 1923 III, 139; Chem. Abstr. 18 [1924], 1286).

Bis-[3-nitro-benzyl]-malonsäure-dimethylester, 3,3'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{18}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Neben 3-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester aus Natrium-malonsäure-dimethylester und 3-Nitro-benzylchlorid in siedendem Methanol (BAKER, ECCLES, Soc. 1927, 2127). — Krystalle (aus Benzol). F: 162—162,5°.

Bis-[3-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 3,3'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (GULLAND, Mitarb., Soc. 1929, 1670). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°.

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 4,4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 939; E I 408). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 0° Bis-[2.4-dinitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester (RADULESCU, C. 1923 III, 139; Chem. Abstr. 18 [1924], 1286).

Bis-[2.4-dinitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{20}O_{12}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Behandeln von 2,2'- oder 4,4'-Dinitro-dibenzylmalonsäurediäthylester mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (RADULESCU, C. 1923 III, 139; Chem. Abstr. 18 [1924], 1286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

4. 2,3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), β . γ -Diphenyl-äthylmalonsäure $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

γ -Nitro- β . γ -diphenyl-äthylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Malonsäuredimethylester mit α -Nitro-stilben bei Gegenwart von wenig Natriummethylat in absol. Methanol (KÖHLER, BARRETT, Am. Soc. 48, 1773). — Nadeln (aus Methanol). F: 140°.

γ -Nitro- β . γ -diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{23}O_6N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Man versetzt eine Lösung von je 1 Mol Benzalmalonsäure-diäthylester und Phenylnitromethan in 95%igem Alkohol mit wenig Natriumäthylat-Lösung, kocht 30—45 Min., filtriert den entstandenen γ -Nitro- β . γ -diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester ab und wiederholt diese Operation mehrmals mit dem Filtrat (KÖHLER, BARRETT, Am. Soc. 48, 1772, 1773). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

α -Brom- γ -nitro- β . γ -diphenyl-äthylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{18}O_6NBr = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Durch Kochen von γ -Nitro- β . γ -diphenyl-äthylmalonsäure-dimethylester mit überschüssigem Brom in Chloroform (KÖHLER, BARRETT, Am. Soc. 48, 1774). — Prismen oder Tafeln (aus Methanol). F: 125°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol 3.4-Diphenyl- Δ^3 -isoxazolinnoxid-dicarbonsäure-(5.5)-dimethylester (Syst. Nr. 4327).

α -Brom- γ -nitro- β . γ -diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_6NBr = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch mehrtägiges Erhitzen von γ -Nitro- β . γ -diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester mit überschüssigem Brom und Bromwasserstoffsäure in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht (KÖHLER, BARRETT, Am. Soc. 48, 1774). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°. Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol 3.4-Diphenyl- Δ^3 -isoxazolinnoxid-dicarbonsäure-(5.5)-diäthylester (Syst. Nr. 4327); bei Verwendung von wasserhaltigem Alkohol entstehen neben öligen Produkten kleine Mengen einer Säure $C_{16}H_{11}O_3N$ (s. bei 3.4-Diphenyl-isoxazolin-carbonsäure-(5), Syst. Nr. 4313)¹⁾.

5. 1,2-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α . β -Diphenyl-glutarsäure $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

¹⁾ Vgl. hierzu auch nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] BETTI, Roczniki Chem. 18, 350; C. 1939 II, 3801.

a) **Höferschmelzende inaktive α,β -Diphenyl-glutarsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 939; E I 408). *B.* Aus dem zugehörigen α -Amid (s. u.) sowie aus β,γ -Diphenyl- γ -cyan-buttersäure und ihren Estern beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2516; vgl. A., McDOLLE, *Am. Soc.* 30, 597; H 939). — F: 225—228° (korr.) (A.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in heißem Wasser in die optisch-aktiven Komponenten spalten (A., MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2837). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 140° das Anhydrid der niedrigerschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 2483) (A., MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2834).

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 409). F: 143° (korr.) (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2516). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge niedrigerschmelzende und höferschmelzende inaktive α,β -Diphenyl-glutarsäure (A., MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2834).

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 940; E I 409). F: 93,3° (korr.) (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2516).

α -Amid der höferschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure $C_{17}H_{17}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von β,γ -Diphenyl- γ -cyan-buttersäure (s. u.) oder ihrer Ester mit starker alkoholischer Kalilauge (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2516). — Schuppen (aus Eisessig). F: 200—205° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° unter Druck höferschmelzende inaktive α,β -Diphenyl-glutarsäure.

α -Nitril der höferschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure, β,γ -Diphenyl- γ -cyan-buttersäure $C_{17}H_{15}O_2N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 940). *B.* Beim Verseifen des Methylesters oder Äthylesters (s. u.) mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Dampfbad oder mit Eisessig + Salzsäure (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2516). — F: 163,5—165° (korr.; Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° höferschmelzende inaktive α,β -Diphenyl-glutarsäure; beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge entsteht deren α -Amid.

α,β -Diphenyl-glutarsäure- γ -methylester- α -nitril, β,γ -Diphenyl- γ -cyan-buttersäure-methylester $C_{18}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Zimtsäuremethylester mit einer Mischung aus Benzylcyanid und Natriummethylat-Lösung zunächst bei 0°, später bei 20—25° (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2515). — Nadeln. F: 106,5° (korr.) (A.). Löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und heißem Alkohol, schwer löslich in Petroläther (A.). — Gibt bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure unter Druck bei 150° höferschmelzende inaktive α,β -Diphenyl-glutarsäure, mit siedender starker alkoholischer Kalilauge das entsprechende α -Amid (A.). Beim Behandeln mit Zimtsäuremethylester und Natriummethylat oberhalb 100° erhält man 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 1349) (A.). Liefert beim Verseifen mit alkoholischer und wäbriger Kalilauge, Eindampfen zur Trockne und anschließenden Erhitzen mit Eisessig + konz. Salzsäure das Amid der niedrigerschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 3225) (A., MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2835).

α,β -Diphenyl-glutarsäure- γ -äthylester- α -nitril, β,γ -Diphenyl- γ -cyan-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_2N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 940). *B.* Analog dem Methylester (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2516). — F: 101,5° (korr.). — Verhält sich bei der Hydrolyse und bei der Kondensation mit Zimtsäureäthylester analog der vorangehenden Verbindung.

b) **Höferschmelzende rechtsdrehende α,β -Diphenyl-glutarsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der höferschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure mit Brucin in Wasser unterhalb 80°; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form ist schwerer löslich (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2838). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 224—226°. $[\alpha]_D^{25} + 58,7^\circ$ (Aceton; c = 4). Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol, Methanol, Aceton und Essigester. — Brucinsalz. Prismen (aus Wasser).

c) **Höferschmelzende linksdrehende α,β -Diphenyl-glutarsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B. s. o.* bei der rechtsdrehenden Form. — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt etwas niedriger als die rechtsdrehende Form; $[\alpha]_D^{25} - 58,0^\circ$ (Aceton; c = 0,7) (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2838). — Brucinsalz. Prismen (aus Wasser). Leichter löslich als das Salz der rechtsdrehenden Form.

d) **Niedrigerschmelzende inaktive α,β -Diphenyl-glutarsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (E I 409). *B.* Zur Bildung aus 1.2-Diphenylcyclopenten-(3) durch Oxydation (KISHNER, *Ж.* 47, 1837; C. 1916 I, 318) vgl. AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2835. Aus dem entsprechenden, beim Erhitzen der höferschmelzenden inaktiven Form mit Acetylchlorid auf 140° entstehenden Anhydrid (Syst. Nr. 2483) durch Kochen mit Wasser oder besser durch Lösen in Alkalicarbonat-Lösung und Fällen mit starken

Säuren (A., M., *Am. Soc.* 51, 2834). Neben der höherschmelzenden inaktiven Form beim Verseifen des Dimethylesters der höherschmelzenden inaktiven Form mit siedender alkoholischer Kalilauge (A., M.). — Prismen oder Tafeln (aus Essigester + Benzol). F: 208—210° (korrr.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Lagert sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° teilweise in die höherschmelzende inaktive Form um. Liefert mit überschüssigem Acetylchlorid das entsprechende Anhydrid.

α -Amid der niedrigerschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure $C_{17}H_{17}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung des Anhydrids der niedrigerschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 2483) in Chloroform und nachfolgenden Schütteln mit konz. Ammoniak (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2835). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 200—205° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Salzsäure das Imid der niedrigerschmelzenden inaktiven α,β -Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 3225).

e) **Niedrigerschmelzende rechtsdrehende α,β -Diphenyl-glutarsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. s. u. bei der linksdrehenden Form. — Nadeln (aus wäbrig-alkoholischer Essigsäure). F: 202° (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2839). $[\alpha]_D^{20}$: +140,6° (Aceton; c = 0,9). — Brucinsalz. Prismen (aus Wasser).

f) **Niedrigerschmelzende linksdrehende α,β -Diphenyl-glutarsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung der niedrigerschmelzenden inaktiven Form mit Brucin in Wasser unterhalb 80°; das Salz der linksdrehenden Form ist schwerer löslich (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* 51, 2838). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 202°. $[\alpha]_D^{20}$: —140° (Aceton; c = 4). Viel leichter löslich als die niedrigerschmelzende inaktive Form. — Brucinsalz. Tafeln (aus verd. Alkohol oder Wasser).

6. Di-p-tolylmalonsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 940). Liefert beim Versuch einer Kondensation mit Harnstoff durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 106—108° Di-p-tolyl-essigsäure und Di-p-tolyl-acetamid (Dox, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1814).

5. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. **1,4-Diphenyl-butan-dicarbonsäure-(2,2), Benzyl- β -phenäthyl-malonsäure** $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 409). Zur Bildung durch Verseifung des Diäthylesters vgl. LEUCHS, REINHART, B. 57, 1210. — Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 in Chloroform und Destillieren des entstandenen Dichlorids mit Eisen(III)-chlorid Hydrindon-(1)-tetralon-(1')-spiran-(2,2') (E II 7, 755) (L., R.).

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 409). B. Aus β -Phenäthyl-malonsäure-diäthylester beim Kochen mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (LEUCHS, REINHART, B. 57, 1210). — Kp_{16} : 237°; Kp_{12} : 233°.

2. **1-Phenyl-3-m-tolyl-propan-dicarbonsäure-(2,2), 3-Methyl-dibenzyl-malonsäure**, Benzyl-m-xylyl-malonsäure $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 287). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 168° unter Zerfall in 3-Methyl-dibenzyl-essigsäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus 3-Methyl-benzyl-malonsäurediäthylester und Benzylchlorid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 287). — Öl. Kp : 231—233°.

3. **1-Phenyl-3-p-tolyl-propan-dicarbonsäure-(2,2), 4-Methyl-dibenzyl-malonsäure**, Benzyl-p-xylyl-malonsäure $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 287). — Schmilzt bei 155—157° unter Zerfall in 4-Methyl-dibenzyl-essigsäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzylmalonester und 4-Methyl-benzylbromid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 292). — Öl. Kp_{14} : 232° bis 235°.

4. **2,3-Diphenyl-butan-dicarbonsäure-(1,4), β,β' -Diphenyl-adipinsäure** $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Hochschmelzende Form, Meso- β,β' -diphenyl-adipinsäure (H 941; E I 409). Zur Konfiguration vgl. BACHÉR, J. pr. [2] 120, 320; OOMMEN, VOGEL, Soc. 1930, 2149. — B. Beim Verseifen von hochschmelzendem 2,3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1,1,4,4)-tetramethylester mit starker alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 230° (B., J. pr. [2] 120, 330). — F: 276° (B.).

5. **2,3-Diphenyl-butan-dicarbonsäure-(2.3), α,α' -Dimethyl- α,α' -diphenyl-bernsteinsäure** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus trans- α,α' -Dimethylstilben (E II 5, 558) beim Behandeln mit Lithium in Äther und Umsetzen der entstandenen Lithiumverbindung mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 119). — Prismen (aus Eisessig). F: 296° (Zers.). Unlöslich in Äther.

Bei Behandlung von trans- α,α' -Dimethylstilben mit Natrium in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt erhielten SCHLENK, BERGMANN (*A.* 463, 118) eine bei 296° noch unveränderte Substanz, die sie als isomere α,α' -Dimethyl- α,α' -diphenyl-bernsteinsäure ansahen.

6. **3-Methyl-4'-isopropyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 3-Methyl-4'-isopropyl-diphenylsäure**, Retendiphensäure $C_{18}H_{18}O_4$, s. untenstehende Formel (H 7, 819). Zur Konstitution vgl. FOGELBERG, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 4, S. 3, 6; *C.* 1927 II, 2300). — *B.* Beim Erwärmen des Anhydrids (Syst. Nr. 2483) mit Kalilauge (F.). — Krystalle $(CH_3)_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(OH)_2CH_3$ (aus Benzol). F: 188—189,5°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Die Alkalisalze, das Calciumsalz und das Bariumsalz sind leicht löslich. — Kupfersalz. Himmelblau. Ziemlich schwer löslich. — Silbersalz $Ag_2C_{18}H_{16}O_4$. Lichtempfindlich. Sehr schwer löslich. — Bleisalz. Sehr schwer löslich.

Monoamid $C_{18}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Retendiphensäureanhydrid mit konz. Ammoniak (FOGELBERG, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 4, S. 5; *C.* 1927 II, 2300). — Rhomben (aus Alkohol). F: 196—197°.

6. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{20}O_4$.

1. **1,5-Diphenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.2), Benzyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-malonsäure, Benzyl-hydrocinnamyl-malonsäure** $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Kalilauge (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 268). — Krystallines Pulver (aus Benzol + Petroläther). — Zerfällt von 96° an in Benzyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-essigsäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{23}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmalonester und γ -Phenyl-propylbromid (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 267). — Öl. K_{p13} : 244—247°.

2. **1,5-Diphenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α -Benzyl- α' - $[\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure** $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration der beiden folgenden Verbindungen vgl. BOUGAULT, *Bl.* [4] 41, 667, 668.

a) Höhererschmelzende inaktive Form. *B.* Durch Hydrolyse des entsprechenden Anhydrids (F: 100°) (Syst. Nr. 2483) mit verd. Alkalien (BOUGAULT, *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 666). Durch Reduktion von α - $[\beta$ -Phenäthyl]- α' -benzyliden-bernsteinsäure (*B.*, *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 666) oder von α -Benzyl- α' - $[\beta$ -phenäthyliden]-bernsteinsäure (*B.*, *C. r.* 184, 1257) mit Natriumamalgam und warmem Wasser. Entsteht ferner aus α -Oxy- α -benzyl- α' - $[\beta$ -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2536) bei der Reduktion mit Natriumamalgam (*B.*, *C. r.* 180, 1946; 182, 1225; *Bl.* [4] 37, 1434; 41, 675). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther oder aus Benzol). F: 170° (*B.*, *C. r.* 180, 1946; *Bl.* [4] 37, 1435). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. — Gibt bei 10 Min. langem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° das Anhydrid (F: 78°) der höhererschmelzenden Form; bei 24-stdg. Erhitzen erhält man das Anhydrid (F: 74°) der niedrigererschmelzenden Form (*B.*, *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 666). Wird durch Strychnin in die nicht näher beschriebenen optisch-aktiven Komponenten gespalten (*B.*, *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 667). — Calciumsalz. Löslich in Wasser (*B.*, *Bl.* [4] 37, 1435; 41, 667).

b) Niedrigererschmelzende inaktive Form. *B.* Durch Hydrolyse des zugehörigen Anhydrids (F: 74°) (Syst. Nr. 2483) mit Alkalien (BOUGAULT, *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 666). Durch Kochen von α' -Oxy- α,α' -di- $[\beta$ -phenäthyl]-äthylenoxyd- α -carbonsäure (Syst. Nr. 2614) mit verd. Salzsäure und Essigsäure (*B.*, *C. r.* 182, 786; *Bl.* [4] 41, 673). — F: 125°. — Wird durch Strychnin in die nicht näher beschriebenen optisch-aktiven Komponenten gespalten (*B.*, *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 667). — Calciumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser (*B.*, *Bl.* [4] 41, 666).

3. **1,5-Diphenyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Di- β -phenäthyl-malonsäure** $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Neben dem Monoäthylester beim Kochen des Diäthylesters mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1211) — Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 173—175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton,

Eisessig und Äther, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen auf 200—210° Di- β -phenäthyl-essigsäure (L., A. 461, 44).

Monoäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Neben der freien Säure beim Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, REINHART, B. 57, 1211). — Tafeln (aus Ligroin). F: 103°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzol. — Spaltet beim Erhitzen auf 160—180° Kohlendioxyd ab. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Spieße. — Kaliumsalz. Blättchen.

Diäthylester $C_{23}H_{28}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Erwärmen von Natrium- β -phenäthyl-malonester mit β -Phenäthylbromid in Toluol auf 120—130° (LEUCHS, REINHART, B. 57, 1211; vgl. COHEN, MARSHALL, WOODMAN, Soc. 107, 895). — Fast farbloses Öl. Kp_{13} : 248° (L., R.).

Dichlorid $C_{19}H_{18}O_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(COCl)_2$. B. Durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 in Chloroform (LEUCHS, REINHART, B. 57, 1211). — F: 83°. — Liefert bei der Destillation mit Eisenchlorid unter 15 mm Druck Bis-tetralon-(1)-spiran-(2.2') (E II 7, 756).

7. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{22}O_4$.

1.6-Diphenyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), β -Phenäthyl-[γ -phenyl-propyl]-malonsäure, β -Phenäthyl-hydrocinnamyl-malonsäure $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch kurzes Behandeln des Diäthylesters mit Alkali (v. BRAUN, TEUFFERT, B. 62, 240). — Krystalle. F: 124°. Schwer löslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum β -Phenäthyl-[γ -phenyl-propyl]-essigsäure.

Diäthylester $C_{24}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Behandeln von [γ -Phenyl-propyl]-malonsäurediäthylester mit β -Phenäthylbromid in Gegenwart von Natriumäthylat auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TEUFFERT, B. 62, 239). — Kp_1 : 215—217°.

8. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{24}O_4$.

1.7-Diphenyl-heptan-dicarbonsäure-(4.4), Bis-[γ -phenyl-propyl]-malonsäure, Bis-hydrocinnamyl-malonsäure $C_{21}H_{24}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. B. Neben dem Monoäthylester beim Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, SANDER, B. 58, 2201). — F: 165—166° (Zers.). Schwer löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Äther, Aceton und Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit PCl_5 in Chloroform und Destillieren des entstandenen Dichlorids mit Eisen(III)-chlorid unter vermindertem Druck geringe Mengen Bis-[1.2-benzo-cyclohepten-(1)-on-(3)]-spiran-(4.4') (E II 7, 756).

Monoäthylester $C_{23}H_{28}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben der freien Säure durch Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, SANDER, B. 58, 2201). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86—87°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. — Spaltet bei 160° Kohlendioxyd ab.

Diäthylester $C_{25}H_{32}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen der Natriumverbindung des [γ -Phenyl-propyl]-malonsäure-diäthylesters mit γ -Phenyl-propylbromid in Toluol (LEUCHS, SANDER, B. 58, 2201; vgl. v. BRAUN, TEUFFERT, B. 62, 239). — Prismen (aus Alkohol). F: 56—57°; Kp_{13} : 262° (L., S.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (L., S.).

9. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{26}O_4$.

1. 2.2.3.3-Tetramethyl-1.4-diphenyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), β , β , β' , β' -Tetramethyl- α , α' -diphenyl-adipinsäure $C_{22}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von β , β -Dimethyl-styrol auf Kalium-Natrium-Legierung in Äther unter Stickstoff und Behandlung der entstandenen Alkaliverbindung mit Kohlendioxyd (CONANT, BLATT, Am. Soc. 50, 557). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 238—240° (Zers.).

2. 4-Phenyl-3-benzyl-heptan-dicarbonsäure-(1.7)(?) $C_{22}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H(?)$. B. Bei der Hydrierung von 4-Phenyl-3-benzyliden-heptadien-(1.6)-dicarbonsäure-(1.7)(?) (S. 695) in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung (STOBBE, HENSEL, SIMON, J. pr. [2] 110, 147). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 151—152°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin.

10. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{30}O_4$.

2,3-Dipropyl-1,4-diphenyl-butan-dicarbonsäure-(1,4), β,β' -Dipropyl- α,α' -diphenyl-adipinsäure $C_{24}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von 1-Phenyl-penten-(1) auf Kalium-Natrium-Legierung in Äther unter Stickstoff und Behandlung der entstandenen Alkaliverbindung mit Kohlendioxyd (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* 50, 557). — Würfel (aus Alkohol). F: 278° (unkorr.).

[GRIMM]

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.**1. Dicarbonsäuren** $C_{16}H_{12}O_4$.

1. Stilben- α,α' -dicarbonsäure, α,β -Diphenyl-äthylen- α,β -dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) **cis-Form, Diphenylmaleinsäure** $C_{16}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 944). B. Neben

anderen Produkten beim Behandeln von Phenylbromessigsäureäthylester mit Natriumamid in Äther in der Kälte (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 395, 397). Beim Kochen von höherschmelzendem α,α' -Dicyan-stilben mit alkoh. Kalilauge (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1982; *C.* 1930 I, 3551). Bei 2-stdg. Kochen von α -Mercapto-phenylacetonitril, α -Rhodan-phenylacetonitril oder α,α' -Dicyan-dibenzylsulfid mit alkoh. Kalilauge (K., P., *Ж.* 61, 1983, 1990, 1992; *C.* 1930 I, 3551). — Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Suspension des Anhydrids in Sodalösung bildet sich das Natriumsalz der 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 415). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in saurer Lösung überwiegend, in neutraler Lösung fast ausschließlich meso- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure neben geringeren Mengen dl- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure (MADINAVEITTA, RIBAS, *C.* 1925 I, 2554).

Diphenylmaleinsäure-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 944). B. Neben anderen Produkten durch Eintragen von Phenylbromessigsäure-äthylester in eine Suspension von 1,25 Mol Natriumamid in Äther unter Rühren; man hält anfangs bei gewöhnlicher Temperatur oder erwärmt etwas, bis die Reaktion einsetzt, kühlt dann mit Eis-Kochsalz-Gemisch und erwärmt zuletzt zur Vollendung der Reaktion 2 Stdn. auf 30°; Ausbeute bis 45% (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 395). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 404. — Geht bei der Ultraviolett-Bestrahlung in alkoh. Lösung in Diphenylfumarsäure-diäthylester und 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester über; die Reaktion wird durch etwas Brom beschleunigt (R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 413). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoff in Alkohol meso- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester und geringere Mengen dl- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester (R.-L., H., *A. ch.* [10] 13, 405).

Diphenylmaleinsäure-monoamid, Diphenylmaleinamidsäure $C_{16}H_{13}O_3N = HO_2C \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. — Ammoniumsalz $NH_4C_{16}H_{12}O_3N$. B. Bei der Einw. von Ammoniak auf Diphenylmaleinsäureanhydrid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 461, 178). Pulver. Färbt sich leicht oberflächlich gelb. Gibt im Vakuum über Schwefelsäure Ammoniak ab. Beim Erwärmen wäBr. Lösungen bilden sich Diphenylmaleinsäure und Diphenylmaleinsäureanhydrid.

Diphenylmaleinsäure-amid-nitril, α -Cyan-stilben- α' -carbonsäure-amid $C_{16}H_{11}ON_2 = NC \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei 3-stdg. Kochen von α,α' -Dicyan-dibenzylsulfid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in wäBr. Alkohol (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1986; *C.* 1930 I, 3551). — Krystalle (aus Eisessig). F: 246° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei 1-stdg. Kochen mit alkoh. Natronlauge das Natriumsalz der Diphenylmaleinsäure.

Diphenylmaleinsäure-dinitril, niedrigerschmelzendes α,α' -Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_2 = NC \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CN$ (H 944). B. Bei 8-stdg. Kochen von α,α' -Dicyan-dibenzylsulfid mit Eisessig (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1985; *C.* 1930 I, 3551). — F: 156—158°.

b) **trans-Form, Diphenylfumarsäure** $C_{16}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (H 945). Geht

bei der Ultraviolett-Bestrahlung in alkoh. Lösung in 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) über (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 416).

Diphenylfumarsäure-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Diphenylmaleinsäure-diäthylester in Alkohol, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Brom (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13 [1930], 413). — Prismen. F: 76°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 418. — Geht

bei weiterer Ultraviolett-Bestrahlung in Alkohol in 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester über (R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 416). Verhält sich bei der Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoff in Alkohol wie Diphenylmaleinsäure-diäthylester (S. 675) (R.-L., H., *A. ch.* [10] 13, 414).

Diphenylfumarsäure - dinitril, höherschmelzendes α,α' -Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_4 = NC \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Neben wenig Diphenylmaleinsäure beim Erwärmen von α,α' -Dicyan-dibenzylsulfid oder von α -Rhodan-phenylacetonitril mit alkoh. Kalilauge bis zum beginnenden Sieden (KRETOW, PANTSCHENKO, *Ж.* 61, 1984, 1991; *C.* 1930 I, 3551). Beim Kochen von α,α' -Dicyan-dibenzylsulfid mit Benzol (K., P., *Ж.* 61, 1981). — Krystalle (aus Alkohol oder Toluol). *F.* 243°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Diphenylmaleinsäure.

c) **Substitutionsprodukte der Stilben- α,α' -dicarbonsäure** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

4,4'-Dinitro-stilben- α,α' -dicarbonsäure-dinitril, 4,4'-Dinitro- α,α' -dicyan-stilben $C_{16}H_8O_4N_4 = NC \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2) : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ (H 946). *B.* Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Bromdampf in geschmolzenes 4-Nitro-benzylecyanid bei 140—150° (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1929, 446). — *F.* 275°.

2. Stilben-4- α -dicarbonsäure, β -Phenyl- α -[4-carboxy-phenyl]-acrylsäure $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

α -Cyan-stilben-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Suspension von 4- α -Dicyan-stilben (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 91). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 146° bis 147°. Gibt mit 4- α -Dicyan-stilben Schmelzpunktsdepression.

α -Cyan-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 92). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 133—134°.

Stilben-4- α -dicarbonsäure-dinitril, 4- α -Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ NC : \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CN \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 86. — *B.* Beim Erhitzen von 4-Cyan-benzylecyanid mit Benzaldehyd und etwas Piperidin auf 100—110° unter Rückfluß (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 91). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 146—147°. — Gibt bei 1-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad das Amid des 2-[4-Carboxy-phenyl]-inden-(1)-ons-(3). Liefert mit siedendem Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff α -Cyan-stilben-carbonsäure-(4)-methylester; reagiert analog, aber langsamer, mit Äthylalkohol.

3. Stilben - dicarbonsäure - (2,2') $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 947). *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid bei der Reduktion von 3-[2-Carboxy-benzoyl]-phthalid („Diphthalylactonsäure“; Syst. Nr. 2620) mit Zinkstaub und 6%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (RÜGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 41). Durch Eindampfen einer Lösung von 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid in überschüssiger Kalilauge bei 150° und nachfolgendes Erhitzen bis auf 280° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27 [1894], 2503). — Darstellung durch Schmelzen von 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid mit Kaliumcyanid (H 947) bei 215—230°: R., *M., Helv.* 5, 42. — *F.* 263—265° bei raschem Erhitzen (R., M.). — Gibt beim Chlorieren in Chloroform im Sonnenlicht geringe Mengen 3-Chlor-3-[α -chlor-2-carboxy-benzyl]-phthalid (?) und andere Produkte (R., M.). Bei Zusatz von Bromwasser zu einer mit Natronlauge neutralisierten wäßrigen Lösung entsteht Diphthalidyl-(3,3') (Hydrodiphthalyl; Syst. Nr. 2768) (R., M.).

Stilben-dicarbonsäure-(2,2')-dimethylester $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Stilben-dicarbonsäure-(2,2') mit methylalkoholischer Schwefelsäure (RÜGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 44). — Nadeln (aus Methanol). *F.* 101—102°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und in heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Äther und warmem Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Chloroform-Lösung bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 3-[α -Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid („Chlorhydrodiphthalylactonsäuremethylester“; Syst. Nr. 2619). Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 40° α,α' -Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2,2')-dimethylester als Hauptprodukt neben 3-[α -Brom-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid und einer Verbindung $C_{17}H_{12}O_4$ (s. bei 3-[α -Brom-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid, Syst. Nr. 2619).

Stilben-dicarbonsäure-(2,2')-monoäthylester $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Erhitzen des Silbersalzes der Stilben-dicarbonsäure-(2,2') mit weniger als 2 Mol Äthyljodid (RÜGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 43). — Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). *F.* 138—139°. In Petroläther schwerer löslich als der Diäthylester.

Stilben-dicarbonsäure-(2,2')-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 947). *B.* Beim Kochen von Stilben-dicarbonsäure-(2,2') mit alkoh. Schwefelsäure

oder von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid mit Alkohol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 43). — In Petroläther leichter löslich als der Monoäthylester. — Reagiert mit Chlor analog dem Dimethylester. Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung α,α' -Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester und harzige Produkte.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diisoamylester $C_{26}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit Isoamylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure oder von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid mit Isoamylalkohol auf dem Wasserbad (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 49). — Nadeln (aus Alkohol und etwas Wasser). Schmilzt unscharf bei 60—62°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkoholen. — Bei der Einw. von Chlor in Chloroform in der Kälte entsteht ein stark chlorhaltiges Harz.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylester $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid und Phenol in siedendem Benzol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 50). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 206°. Leicht löslich in Chloroform, Tetrachloräthan, Benzol, Toluol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von Chlor, z. B. in Tetrachlorkohlenstoff, harzige Produkte, die sich beim Behandeln mit Pyridin zersetzen. Gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff α,α' -Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylester.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 51). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). *F.*: 159°. Leicht löslich in heißem Benzol, Toluol und Aceton, schwerer in Petroläther, schwer in Äther. — Wird durch kaltes Wasser und kalte Natronlauge sehr langsam, durch warme Natronlauge rasch hydrolysiert. Gibt beim Chlorieren in Chloroform-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol je nach den Bedingungen α,α' -Dichlor-stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester oder 3-[α -Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid als Hauptprodukt. Liefert mit Anilin in Benzol-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dianilid und geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_9O_2Cl$ (Nadeln aus Benzol; *F.*: 203°; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz). Bei der analogen Umsetzung mit Methylanilin erhält man Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-bis-methylanilid und das Methylanilid des 2-[2-Carboxy-phenyl]-inden-(1)-ons-(3) (?).

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diamid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid mit 10%igem Ammoniak (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 52). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 319°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; löst sich etwas in heißem Eisessig und Pyridin. — Entfärbt Permanganat in kaltem Pyridin sehr langsam. Wird bei 2—3-stdg. Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig oder mit wäßr. Alkalilauge nicht verändert.

α,α' -Dichlor-stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CCl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig 3-[α -Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid in Chloroform und Auflösen des Reaktionsprodukts in Methanol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 52). — Krystalle. *F.*: 183°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol.

4. β,β -Diphenyl-äthylen- α,α -dicarbonsäure, Diphenylmethylen-malonsäure $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C : C(CO_2H)_2$.

Dinitril, β,β -Diphenyl- α,α -dicyan-äthylen $C_{16}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2C : C(CN)_2$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Malonitril und Benzophenon in absol. Alkohol (SCHENCK, FINKEN, *A.* 462, 271). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 136°. Löslich in Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, schwerer löslich in heißem Alkohol. — Reagiert nicht mit Brom (SCH., F., *A.* 462, 269).

5. 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) $C_{16}H_{12}O_4 =$

$HO_2C \cdot HC < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2H$ (E I 412). *cis*-Form.¹⁾ *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd

¹⁾ Für diese Verbindung wird auch die Formulierung als Amid des 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalimidins $OC < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ NH \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ in Betracht gezogen.

²⁾ Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] erschienenen Arbeit von MATHIEU (*A. ch.* [11] 20, 215; *Chem. Abstr.* 40 [1946], 3111) ist anzunehmen, daß frühere Bearbeiter (vgl. a. BEYER, FRITSCH, *B.* 74 [1941], 495; BERGMANN, WEIZMANN, *Am. Soc.* 60 [1938], 1803) im wesentlichen nur die *cis*-Form in Händen hatten. Die *trans*-Form schmilzt nach MATHIEU bei 380—382°.

auf 9,10-Dinatrium-9,10-dihydro-anthracen in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 134). — F: 283° bzw. 286° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig (SCH., B., A. 463, 138).

Dimethylester $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther oder mit Methanol und Chlorwasserstoff (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 138, 139). — Spieße (aus Propylalkohol). F: 162,5—163° bzw. 163,5—165°¹⁾.

2. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

Fluoren-carbonsäure-(9)-[β -propionsäure-(9)] $C_{17}H_{14}O_4 = \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 413). Bei der Darstellung aus Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester läßt sich β -Jod-propionsäure-äthylester durch die Chlorverbindung ersetzen (v. BRAUN, ANTON, B. 62, 148).

3. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. 1,4-Diphenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1,4) $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form. B. Durch Einw. von Lithium oder Natrium auf trans-trans-1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) (E II 5, 589) in Äther und Behandlung der entstandenen metallorganischen Verbindungen mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 101). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

b) Höherschmelzende Form. B. Durch Umsetzung von festem 1,4-Diphenyl-buten-(2) (E II 5, 556) mit 3 Mol α -Phenyl-isopropylkalium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., A. 473, 29). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 233—234°. — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$.

2. 2,3-Diphenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1,4), β , β' -Diphenyl- α , α' -dihydro-muconsäure $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form, trans- β , β' -Diphenyl- α , α' -dihydro-muconsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5$

$\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 414). B. Aus cis-cis- β , β' -Diphenyl-muconsäure-diäthylester (F: 72°) (S. 693) durch Verseifung mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natriumamalgam in neutraler wäßriger Lösung, neben geringeren Mengen cis- β , β' -Diphenyl- α , α' -dihydro-muconsäure (FARMER, DUFFIN, Soc. 1927, 407, 412; vgl. BESCHKE, A. 384 [1911], 166). — Prismen (aus Alkohol). F: 297°. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in verd. Sodalösung Benzoylessigsäure.

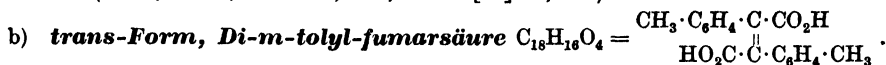
b) Niedrigerschmelzende Form, cis- β , β' -Diphenyl- α , α' -dihydro-muconsäure $C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 414). B. s. bei der höherschmelzenden Form. Entsteht ferner als einziges Reaktionsprodukt bei der Verseifung von trans-trans- β , β' -Diphenyl-muconsäure-diäthylester (F: 136°) mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler wäßriger Lösung (FARMER, DUFFIN, Soc. 1927, 407, 412). — Prismen (aus Wasser). F: 195°. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in verd. Sodalösung Benzoylessigsäure.

3. 3,3'-Dimethyl-stilben- α , α' -dicarbonsäure, α , β -Di-m-tolyl-äthylen- α , β -dicarbonsäure $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) **cis-Form, Di-m-tolyl-maleinsäure** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$. B. Das Anhydrid (Syst. Nr. 2484) entsteht in ca. 30%iger Ausbeute beim Erhitzen von m-Tolyl-acetonitril mit Brom auf 100° und Behandeln des entstandenen m-Tolyl-bromacetonitrils mit alkoh. Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (RAMART-LUCAS, HOCH, A. ch. [10] 13 [1930], 407, 408). — Nur in Form von Salzen bekannt; geht beim Ansäuern der Salzlösungen sofort in das Anhydrid über (R.-L., H., A. ch. [10] 13, 408). Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Suspension des Anhydrids in Sodalösung bildet sich das Natriumsalz der 4(oder 6)-Methyl-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (R.-L., HOCH, C. r. 189, 698; A. ch. [10] 13, 420).

¹⁾ Nach MATHIEU (s. S. 677, Anm. 2) schmelzen die mit Methanol und Chlorwasserstoff dargestellten Dimethylester beider Stereoisomeren bei 166—167°, geben aber miteinander Schmelzpunkts-Depression auf 146°. Das gleiche Verhalten fanden bereits SCHLENK, BERGMANN für ihre Ester-Präparate.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz der Di-m-tolyl-maleinsäure mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, leicht in Chloroform. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 419. — Geht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht teils in Di-m-tolyl-fumarsäure-dimethylester, teils in nicht näher beschriebenen 4(oder 6)-Methyl-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-methylester über (R.-L., HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 418).



Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Di-m-tolyl-maleinsäure-dimethylester (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13 [1930], 419). — Krystalle. F: 114—115°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H. — Geht bei der Ultraviolett-Bestrahlung in nicht näher beschriebenen 4(oder 6)-Methyl-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-methylester über.

4. **4.4' - Dimethyl - stilben- α,α' - dicarbonsäure**, α,β - **Di - p - tolyl - äthylen- α,β - dicarbonsäure** $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) **cis - Form, Di - p - tolyl - maleinsäure** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Das Anhydrid (Syst. Nr. 2484) entsteht in ca. 10%iger Ausbeute bei der Einw. von Brom auf p-Tolylacetonitril bei 100° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 411).

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Di-m-tolyl-maleinsäure-dimethylester (s. o.) (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 412). — Krystalle. F: 89°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 420. — Verhält sich bei der Ultraviolett-Bestrahlung analog Di-m-tolyl-maleinsäure-dimethylester.

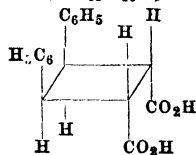


Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Di-p-tolyl-maleinsäure-dimethylester (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13 [1930], 421). — Krystalle. F: 150°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H.

5. β,β - **Diphenyl - äthylen- α,α - diessigsäure**, β - **Diphenylmethylen - glutarsäure** $C_{18}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2C : C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben β -Diphenylmethylen-buttersäure bei der Einw. von α -Phenyl-isopropylkalium auf α,α -Dimethyl- β,β -diphenyl-äthylen in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 25). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Eisessig). F: 153—154°. Unlöslich in Benzin. — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$.

6. **3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.2), Truxinsäuren** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \\ C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \end{array}$

a) **3t.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.2c), β - Truxinsäure**, Betruxinsäure (auch als β -Isotruxillsäure, β -Truxillsäure bezeichnet) $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 951; E I 415). Zur Konfiguration vgl. a. STÖRMER, LACHMANN, *B.* 59, 642. — V. Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich bis zu 29% β -Truxinsäure isolieren (STOE., LAAGE, *B.* 54, 83). — *B.* Als Hauptprodukt bei 18—27-stdg. Einw. von tropischem Sonnenlicht auf Salze der trans-Zimtsäure (DE JONG, *B.* 56, 823—825). Neben stark überwiegenden Mengen α -Truxillsäure und wenig ϵ -Truxillsäure bei monatelanger Sonnenbestrahlung von fester trans-Zimtsäure (STOE., LAAGE, *B.* 54, 80; vgl. STOBBE, STEINBERGER, LEHFELDT, *B.* 55, 2232). Neben je nach den Bedingungen wechselnden Mengen α -Truxillsäure und cis-Zimtsäure sowie harzigen Produkten bei der Einw. von Sonnenlicht auf „ β -trans-Zimtsäure“¹⁾ (DE JONG, *B.* 55, 469; *C.* 1922 I, 1291; STO., LEH., *B.* 58, 2421—2423) und auf Lösungen bzw. Suspensionen von trans-Zimtsäure in Wasser oder verd. Salzsäure (DE J., *B.* 56, 827; STO., LEH., *B.* 58, 2416), bei langer Einw. von Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht auf feste Allozimt-



¹⁾ Vgl. S. 378 Anm.

säure (F: 68°) (Sto., Stel., B. 55, 2229, 2230, 2240, 2242; vgl. de J., B. 55, 465) und bei der Einw. von Sonnenlicht auf wäßrige oder salzsaure Suspensionen von Allozimsäure (Sto., Stel., B. 55, 2234, 2244; Sto., Leh., B. 58, 2416). Neben α -Truxillsäure bei der Belichtung von Gemischen aus trans-Zimsäure und Allozimsäure in fester Form (de Jong, B. 55, 465; Sto., Stel., B. 55, 2229—2244) oder in salzsaure Suspension (Sto., Stel.). Beim Erhitzen von Neotruixinsäure (S. 685) mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170—180° (Stoermer, Bachér, B. 55, 1875). — Trennung von Isomeren: Stoe., Laage, B. 54, 81, 83.
F: 209—210° (Stoermer, Laage, B. 54, 81). Bei 20° lösen sich in 100 g Eisessig 1,134 g, in 100 g 50%igem Aceton 2,469 g (Stoe., Scholz, B. 54, 90).

Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht wird feste β -Truxinsäure teilweise unter Bildung von cis-Zimsäure depolymerisiert, während in Benzol suspendierte β -Truxinsäure teilweise in α -Truxillsäure (S. 686), geringere Mengen cis-Zimsäure und wenig trans-Zimsäure übergeht; Belichtung von wäßr. Lösungen des Natriumsalzes ergibt cis-Zimsäure, geringere Mengen trans-Zimsäure und sehr wenig α -Truxillsäure (Stobbe, Leihfeldt, B. 58, 2418—2420). β -Truxinsäure geht beim Erhitzen für sich oder mit Wasser auf 215° (Stoermer, Bachér, B. 55, 1874; Stoe., Asbrand, B. 64 [1931], 2801), mit konz. Ammoniak auf 170—190° (Stoe., B.) oder mit Diäthylanilin oder wäßr. Pyridin auf 160—170° (Stoe., Laage, B. 54, 98) teilweise in Neotruixinsäure (S. 685) über. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° (Stoe., Scholtz, B. 54, 89) oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (Liebermann, B. 22 [1892], 2250; Stoe., Sch.) erfolgt weitgehende Umlagerung in δ -Truxinsäure (S. 684). β -Truxinsäure wird bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure quantitativ verestert (Stoe., Sch., B. 54, 90).

Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{16}H_{14}O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 187° (Stoermer, Laage, B. 54, 82; Stoe., Scholtz, B. 54, 99). Schwer löslich in Alkohol (Stoe., L.). Geht beim Erhitzen auf 200° in β -Truxinsäure-imid (Syst. Nr. 3226) über (Stoe., L., B. 54, 99). — Kaliumsalz. Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol (Stoe., L., B. 54, 81).

β -Truxinsäure-monomethylester $C_{16}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Analog dem Monoäthylester (s. u.) (Stoermer, Lachmann, B. 59, 646). — F: 164°. — Ist in der Kälte gegen Ammoniak und Sodälösung beständig; wird beim Erhitzen mit Sodälösung rascher verseift als der Monoäthylester. Wird durch Cinchonin, Strychnin und Brucin nicht in opt.-akt. Komponenten zerlegt.

β -Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 952). Vgl. dazu Stoermer, Laage, B. 54, 101.

β -Truxinsäure-monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei 2-stdg. Kochen von β -Truxinsäure-anhydrid mit absol. Alkohol (Stoermer, Lachmann, B. 59, 645). — Krystalle (aus Benzol). F: 133°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge in der Kälte, durch 10%ige Sodälösung bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen verseift. Läßt sich nicht mit Hilfe von Cinchonin, Strychnin oder Brucin in opt.-akt. Komponenten spalten. — Calciumsalz. Unlöslich in heißem Wasser.

β -Truxinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 952). F: 49—50° (Stoermer, Laage, B. 54, 101).

β -Truxinsäure-monoisopropylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Monoäthylester (s. o.) (Stoermer, Lachmann, B. 59, 646). — F: 84°. Löslich in heißem Ligroin. — Wird durch heiße Sodälösung verseift.

Höher-schmelzender β -Truxinsäure-mono-1-menthylester, d- β -Truxinmenthylester-säure $C_{28}H_{34}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{16}$. B. Neben geringeren Mengen der niedriger-schmelzenden Form bei 2-stdg. Erwärmen von β -Truxinsäure-anhydrid mit 1-Menthol auf dem Wasserbad (Stoermer, Lachmann, B. 59, 643, 648). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. $[\alpha]_D^{20}$: —20,9° (Aceton; c = 3). Löslich in Aceton, Äther und warmem Benzol, schwer löslich in heißem Ligroin. — In der Wärme löslich in Ammoniak und verd. Sodälösung; beim Abkühlen scheiden sich gelatinöse Salze aus. — Wird bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 15%iger alkoholischer Kalilauge verseift.

Niedrigerschmelzender β -Truxinsäure-mono-1-menthylester, l- β -Truxinmenthylester-säure $C_{28}H_{34}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{16}$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149° (Stoermer, Lachmann, B. 59, 648). $[\alpha]_D^{20}$: —37,3° (Aceton; c = 5). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Aceton und Benzol, löslich in Ligroin. Gibt mit Ammoniak und Sodälösung schwer lösliche Salze. — Wird ebenso leicht verseift wie die höher-schmelzende Form.

β -Truxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$ (H 952). Liefert mit konz. Ammoniak β -Truxinsäure-diamid, geringere Mengen β -Truxinsäure-monoamid und harzige Produkte (Stoermer, Laage, B. 54, 101).

β -Truxinsäure-monoamid, β -Truxinamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei mehrstündiger Einw. von 1 Tl. Kaliumhydroxyd auf 4 Tle. β -Truxinsäure-imid in

Alkohol bei Zimmertemperatur (STOERMER, LAAGE, B. 54, 100). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von β -Truxinsäure-anhydrid in Benzol (St., LACHMANN, B. 59, 646). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder 50%igem Alkohol). F: 193—194° (Zers.) (St., LAAGE). Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff (St., LACH.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in β -Truxinsäure-imid über (St., LACH.). Spaltung in die opt.-akt. Komponenten gelang nicht (St., LACH.). Liefert beim Schütteln mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 38—40° 4'-Amino-2'.3'-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1') (St., SCHENCK, B. 60, 2587). — Natriumsalz. Blättchen. Sehr schwer löslich (St., LAAGE).

β -Truxinsäure-monoäthylamid $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von β -Truxinsäure-anhydrid mit 30%iger Äthylamin-Lösung (STOERMER, LACHMANN, B. 59, 647). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton und in heißem Eisessig, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

β -Truxinsäure-äthylester-amid, β -Truxinamidsäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus β -Truxinsäure-monoäthylester bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak in siedendem Benzol (STOERMER, LACHMANN, B. 59, 646). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von β -Truxinsäure-monoamid (St., L.). — Krystalle (aus Benzol). F: 141°. Unlöslich in Sodalösung. — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden β -Truxinsäure-monoäthylester.

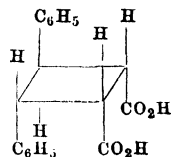
β -Truxinsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$. B. Beim Behandeln von β -Truxinsäure-dichlorid mit konz. Ammoniak, neben anderen Produkten (STOERMER, LAAGE, B. 54, 101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239°.

β -Truxinsäure-monohydrazid $C_{18}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Beim Behandeln von β -Truxinsäure-anhydrid mit 2 Mol Hydrazinhydrat in der Kälte und Erhitzen des erhaltenen Hydrazinsalzes mit viel Wasser (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2589). — Nadeln. F: 182°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in Sodalösung und Alkalilauge; wird durch Mineralsäuren erst gefällt, durch einen Überschuß wieder gelöst. — Gibt beim Erwärmen mit 5%iger Salzsäure cyclisches β -Truxinsäure-hydrazid (Syst. Nr. 3572) und ein bei 250—260° schmelzendes, schwer lösliches Produkt. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung N.N'-Bis-[3'.4'.diphenyl-2'-carboxy-cyclobutyl]-harnstoff (?) (Syst. Nr. 1907). — Natriumsalz. Schwer löslich.

β -Truxinsäure-mono-benzylidenhydrazid $C_{25}H_{22}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von β -Truxinsäure-monohydrazid mit Benzaldehyd in Sodalösung (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2590). — F: 214°. Schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

β -Truxinsäure-methylester-benzylidenhydrazid $C_{26}H_{24}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus β -Truxinsäure-mono-benzylidenhydrazid und methylalkoholischer Salzsäure (STOERMER, SCHENCK, B. 60, 2590). — Krystalle (aus Methanol). F: 142°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol.

b) **Opt.-inakt. 3c.4t-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1c.2c), dl- ζ -Truxinsäure, ζ -Truxinsäure, dl-Zetruxinsäure** (auch als ζ -Isotruxinsäure, ε -Truxillsäure, ε -Truxinsäure bezeichnet) $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (E I 415). B. Neben überwiegenden Mengen β -Truxinsäure (S. 679) beim Bestrahlen von festem Lithiumcinnamat oder Zinkcinnamat mit Sonnenlicht (DE JONG, B. 56, 824). Aus dl- δ -Truxinsäure (S. 684) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 210° oder besser mit Acetanhydrid allein auf 160° im Rohr (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 89). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von ζ -Truxinsäure-a-amid in Eisessig (St., KLOCKMANN, B. 58, 1173, 1176). Bildet sich in geringer Menge aus meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester durch Behandlung der Dinatriumverbindung mit Brom in Äther, längeres Erwärmen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad und Erhitzen des erhaltenen gelben Öls auf 280° (VOGEL, Soc. 1928, 1021). Vgl. a. Bildung des Dimethylesters (S. 682). — Nadeln (aus verd. Aceton oder aus Aceton + Essigsäure). F: 239° (St., SCH.). Bei 20° lösen sich in 100 g Eisessig 1,164 g, in 100 g 50%igen Aceton 2,343 g; leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwerer in Äther und Aceton, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther (St., SCH.). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in 75%igem Alkohol in die opt.-akt. Komponenten spalten (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 94). Umlagerung in δ -Truxinsäure (E I 415) erfolgt auch beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im Rohr auf 195—205° (St., BACHÉ, B. 55, 1882). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140—150° entsteht ζ -Truxinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2484) (St., SCH., B. 54, 92). Gibt bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure ζ -Truxinsäure-dimethylester und geringe Mengen ζ -Truxinsäure-a-methylester; reagiert



analog mit alkoh. Salzsäure (St., SCH., B. 54, 90). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 160°; zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in ζ -Truxinsäure und Ammoniak; beim Eintauchen von gepreßtem Salz in ein auf 170° erhitztes Bad und weiteren Erhitzen auf 210–220° erhält man ζ -Truxinsäure-imid (Syst. Nr. 3226) (St., SCH., B. 54, 92, 93). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (St., SCH., B. 54, 91). — Calciumsalz und Bariumsalz. Fast unlöslich in kaltem Wasser (St., SCH.).

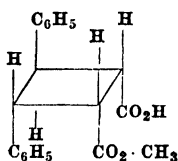
ζ -Truxinsäure-a-methylester $C_{19}H_{18}O_4$, Formel I. Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Neben dem Dimethylester beim Kochen von ζ -Truxinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (St., SCHOLTZ, B. 54, 91). Durch Behandlung von ζ -Truxin-b-amidsäure-a-methylester (S. 683) mit Stickoxyden in Eisessig (St., K., B. 58, 1176). Beim Kochen von ζ -Truxin-b-nitrosoanilidsäure-a-methylester (Syst. Nr. 1666) mit Sodalösung (St., K., B. 58, 1176). — Krystalle. F: 198° (St., K., B. 58, 1175 Anm.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (St., SCH.).

ζ -Truxinsäure-b-methylester $C_{19}H_{18}O_4$, Formel II. Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Beim Behandeln von ζ -Truxin-a-amidsäure-b-methylester (S. 683) mit Stickoxyden in Eisessig (St., K., B. 58, 1176). Beim Kochen von ζ -Truxin-a-nitrosoanilidsäure-b-methylester (Syst. Nr. 1666) mit Sodalösung (St., K., B. 58, 1175). — Krystalle (aus Methanol). F: 201°.

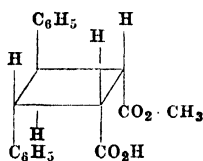
ζ -Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus ζ -Truxinsäure beim Behandeln mit Diazomethan in Äther (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 91), beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (St., SCH.) oder methylalkoholischer Schwefelsäure (VOGEL, Soc. 1928, 1021) und beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung (St., SCH.). Beim Erhitzen von 3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dimethylester-(1.2) auf 205° bis 210°, neben geringen Mengen δ -Truxinsäure-dimethylester (BACHÉ, B. 61, 547; J. pr. [2] 120, 321, 329). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 116° (St., SCH.), 116–117° (B.), 117° (V.).

ζ -Truxinsäure-a-äthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die Konstitution entspricht Formel I. — B. Neben dem Diäthylester beim Kochen von ζ -Truxinsäure mit alkoh. Salzsäure (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 91). Beim Erhitzen von ζ -Truxinsäure-anhydrid mit Alkohol (St., SCH., B. 54, 92). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 190°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

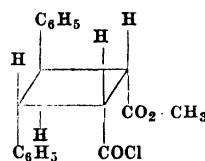
ζ -Truxinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 80° (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 91). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton.



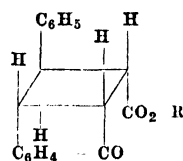
I.



II.



III.



IV.

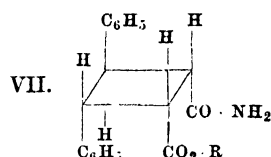
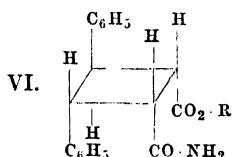
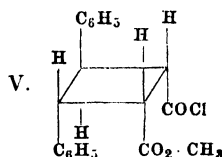
ζ -Truxinsäure-b-methylester-a-chlorid $C_{19}H_{17}O_3Cl$, Formel III. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Aus ζ -Truxinsäure-b-methylester (s. o.) und Thionylchlorid in siedendem Benzol (STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1177). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 120°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „ ζ -Halbtruxinonsäure-methylester“ (Formel IV; R = CH₃) (Syst. Nr. 1301).

ζ -Truxinsäure-a-methylester-b-chlorid $C_{19}H_{17}O_3Cl$, Formel V. Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Aus ζ -Truxinsäure-a-methylester (s. o.) und Thionylchlorid in siedendem Benzol (St., K., B. 58, 1177). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 104–105°.

ζ -Truxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. B. Beim Erwärmen von ζ -Truxinsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 94). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 150° (St., SCH.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt; löst sich in Alkalien sofort unter Rückbildung von ζ -Truxinsäure (St., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Salzsäure „ ζ -Halbtruxinonsäure“ (Formel IV; R = H) (Syst. Nr. 1301) (St., KLOCKMANN, B. 58, 1177).

ζ -Truxinsäure-a-amid, ζ -Truxin-a-amidsäure $C_{18}H_{17}O_3N$, Formel VI (R = H). Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Beim Einleiten von

Ammoniak in eine Lösung von ζ -Truxinsäure-anhydrid in Benzol (St., K., B. 58, 1176). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 204°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Ammoniak und 10%iger Sodalösung. — Verändert sich beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig; wird durch Stickoxyde in Eisessig oder bei 1-stdg. Erhitzen mit 50%iger Essigsäure verseift, bleibt aber bei 24-stdg. Aufbewahren oder 5 Min. langem Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge unverändert. Gibt bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte ζ -Truxinsäure-b-methylester-a-amid und ζ -Truxinsäure-b-amid. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.



ζ -Truxinsäure-b-amid, ζ -Truxin-b-amidsäure $C_{18}H_{17}O_3N$, Formel VII (R = H). Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Beim Aufbewahren von ζ -Truxinsäure-imid mit alkoh. Kalilauge (St., SCHOLTZ, B. 54, 93). Neben ζ -Truxinsäure-b-methylester-a-amid bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf ζ -Truxinsäure-a-amid (s. o.) in der Kälte (St., K., B. 58, 1176). — Nadeln (aus verd. Essigsäure), Blättchen (aus verd. Aceton). F: 222° (Zers.) bei langsamem Erhitzen, 225—226° bei raschem Erhitzen (Bad 200°) (St., SCH.; St., K., B. 58, 1175). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (St., K.). — Liefert bei 10-stdg. Kochen mit verd. Essigsäure ζ -Truxinsäure, bei 5 Min. langem Kochen mit 10%iger Kalilauge δ -Truxinsäure-monoamid (S. 684); wird durch kalte alkoholische Kalilauge nicht verändert (St., K.). Wird beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure oder mit Dimethylsulfat und Sodalösung nicht verestert (St., K., B. 58, 1176). — Ammoniumsalz. Fast unlöslich (St., K.). — Natriumsalz. Schwer löslich (St., SCH.; St., K.).

ζ -Truxinsäure-b-methylester-a-amid, ζ -Truxin-a-amidsäure-b-methylester $C_{19}H_{19}O_3N$, Formel VI (R = CH_3). Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Durch Behandlung von ζ -Truxinsäure-a-amid mit Dimethylsulfat und Sodalösung (St., K., B. 58, 1176). Neben ζ -Truxinsäure-b-amid bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf ζ -Truxinsäure-a-amid in der Kälte (St., K.). Aus ζ -Truxinsäure-b-methylester-a-chlorid und Ammoniak in Benzol (St., K., B. 58, 1177). — Nadeln (aus Methanol). F: 212°. Schwer löslich in Methanol. — Liefert beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig ζ -Truxinsäure-b-methylester.

ζ -Truxinsäure-a-methylester-b-amid, ζ -Truxin-b-amidsäure-a-methylester $C_{19}H_{19}O_3N$, Formel VII (R = CH_3). Zur Konstitution vgl. STOERMER, KLOCKMANN, B. 58, 1166, 1171. — B. Aus ζ -Truxinsäure-b-amid durch Einw. von Diazomethan in Äther oder durch Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid in Methanol (St., K., B. 58, 1176). Aus ζ -Truxinsäure-a-methylester-b-chlorid und Ammoniak in Benzol (St., K., B. 58, 1177). — Nadeln (aus Aceton oder Methanol). F: 195°. — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig ζ -Truxinsäure-a-methylester.

c) **Linksdröhende 3c.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.2c),**

l- ζ -Truxinsäure, l-Zetruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}}} \cdot CO_2H$. B. Durch Spaltung

der inakt. Säure mit Hilfe von Cinchonin in ca. 75%igem Alkohol; das Salz der linksdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus, das der rechtsdrehenden Säure bleibt in Lösung (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 94). — Krystalle (aus Methanol). F: 222°; ein Gemisch mit gleichen Teilen der rechtsdrehenden Säure schmilzt bei 239°. $[\alpha]_D^{20}$: —78,4° (Alkohol; p = 2,7). In Wasser etwas, in Eisessig bedeutend leichter löslich als die inakt. Säure. — Wird bei 1½-stdg. Kochen mit verd. Natronlauge oder mit konz. Salzsäure nicht verändert. Geht beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in inakt. δ -Truxinsäure über. Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140° bis 150° [l- ζ -Truxinsäure]-anhydrid. — Cinchoninsalz. Nadeln. F: 192°.

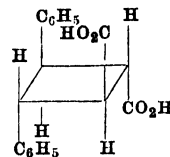
Dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_2H_2(COCl)_2$. B. Beim Erhitzen von l- ζ -Truxinsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 95). — Krystalle. F: 160°. $[\alpha]_D^{20}$: —98,6° (Benzol; c = 1).

d) **Rechtsdrehende 3c.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.2c),**

d- ζ -Truxinsäure, d-Zetruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{CH}}} \cdot CO_2H$. B. s. o. bei der linksdrehenden Säure. — Optisch nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). F: 222°; $[\alpha]_D^{20}$: +65,4° (Alkohol; p = 2,6) (STOERMER, SCHOLTZ, B. 54, 95).

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von *d*- ζ -Truxinsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* 54, 96). — *F*: 106°. $[\alpha]_D^{20}$: +89,9° (Aceton; *c* = 2,8).

e) **Opt.-inakt. 3c.4t-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonensäure-(1c.2t), dl- δ -Truxinsäure, δ -Truxinsäure, dl-Deltruxinsäure** (auch als δ -Truxillsäure, δ -Isotruxillsäure bezeichnet) $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 952; E I 415). *V.* Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich bis zu 10% δ -Truxinsäure isolieren (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 82). — *B.* Neben β -Truxinsäure bei 18—27-stdg. Einw. von tropischem Sonnenlicht auf Bleicinnamat oder auf metastabiles Bariumcinnamat (DE JONG, *B.* 56, 824, 825). Entsteht aus β -Truxinsäure (vgl. H 952) auch bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* 54, 89), aus ζ -Truxinsäure (vgl. E I 415) auch beim Erhitzen mit 2,8 Tln. Pyridin und 4 Tln. Wasser im Rohr auf 195—205° (St., BACHÉR, *B.* 55, 1882). Bei 5-stdg. Kochen von ζ -Truxinsäure-*a*-anilid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge (St., KLOCKMANN, *B.* 58, 1173). Beim Schmelzen von Neotruxinsäure (S. 685) mit Kaliumhydroxyd (St., BACHÉR, *B.* 55, 1875). Bei der Oxydation von 3.4-Diphenyl-cyclobutan-dioxyalsäure-(1.2) mit kalter Permanganat-Lösung (REIMER, *Am. Soc.* 46, 789). Vgl. a. u. Bildung des Dimethylesters. — *Darst.* Man schmilzt β -Truxinsäure mit 8 Tln. Kaliumhydroxyd bei einer Temperatur, bei der die Schmelze noch farblos bleibt; sobald die Schmelze dickflüssig wird, gießt man in Wasser und fällt mit Salzsäure (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* 54, 89). Trennung von Isomeren über das Calciumsalz: STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 83. — *F*: 175° (St., BACHÉR, *B.* 55, 1879). Bei 20° lösen sich in 100 g Eisessig 10,382 g; sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Äther, sehr schwer in Benzol und in siedendem Wasser (St., SCH., *B.* 54, 88, 89). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin und Chinin in die opt.-akt. Komponenten spalten (St., B., *B.* 55, 1879). Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 210° oder besser mit Acetanhydrid allein auf 160° in ζ -Truxinsäure über (St., SCH., *B.* 54, 89). Wird bei 1/4-stdg. Kochen mit methyl-alkoholischer Salzsäure quantitativ verestert (St., SCH., *B.* 54, 90). — Ammoniumsalz. Prismen. *F*: 206—208° (Zers.) (St., B., *B.* 55, 1879). Leicht löslich. Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ζ -Truxinsäure-imid.



δ -Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 1/4-stdg. Kochen von δ -Truxinsäure mit alkoh. Salzsäure (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* 54, 90). Neben überwiegenden Mengen ζ -Truxinsäure-dimethylester beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonensäure-(1.1.2.2)-dimethylester-(1.2) (S. 735) auf 210° (BACHÉR, *J. pr.* [2] 120, 329). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 75—76° (*B.*).

δ -Truxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von δ -Truxinsäure mit Phosphorpentachlorid oder besser mit Thionylchlorid (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1880). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F*: 78°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. An der Luft nicht sehr beständig.

δ -Truxinsäure-monoamid, δ -Truxinamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei ca. 10 Min. langem Kochen von δ -Truxinsäure-diamid mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* 58, 1175). Entsteht auch bei gleicher Behandlung von ζ -Truxinsäure-imid und von ζ -Truxinsäure-*b*-amid (S. 683) (St., K.). — Nadeln (aus verd. Aceton). *F*: 189°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

δ -Truxinsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung des Dichlorids mit konz. Ammoniak unter Kühlung (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1881). — Nadeln (aus Aceton). *F*: 224° (St., B.). — Gibt bei 10 Min. langem Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge δ -Truxinsäure-monoamid (St., KLOCKMANN, *B.* 58, 1175).

f) **Linksdrehende 3c.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonensäure - (1c.2t),**

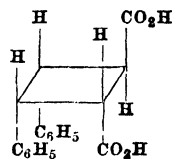
l- δ -Truxinsäure, l-Deltruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \\ C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Spaltung von inakt. δ -Truxinsäure mit Hilfe von Cinchonin in siedendem Alkohol; das Cinchoninsalz der l-Säure scheidet sich zuerst aus (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1879). — Nadeln. *F*: 158—159°. $[\alpha]_D^{20}$: -8,3° (Aceton; *p* = 19). 100 g Eisessig lösen bei 20° 17,89 g. — Racemisiert sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Alkohol). *F*: 192°.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von l- δ -Truxinsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1880). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 45°. $[\alpha]_D^{20}$: -11,1° (Aceton; *c* = 8).

Diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von l- δ -Truxinsäure mit Thionylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1881). — *F*: 206°. $[\alpha]_D^{20}$: +33,5° (Aceton; *c* = 1,4). Bei 20° sehr schwer löslich in Aceton.

g) **Rechtsdrehende 3^c.4^t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1^c.2^t), d-δ-Truxinsäure**, d-Deltruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC & - & CH \cdot CO_2H \\ | & & | \\ C_6H_5 \cdot HC & - & CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. B. Das Chininsalz wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des l-δ-truxinsäuren Cinchonins (s. S. 684) durch Ansäuern und Umsetzung der erhaltenen unreinen Säure mit Chinin in Aceton erhalten (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1880). — F: 157—158°. $[\alpha]_D^{20} + 8,1^\circ$ (Aceton; c = 7). — Racemisiert sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. — Chininsalz. Krystalle (aus Aceton beim Verdunsten). F: 135° (Zers.).

h) **Opt. - inakt. 3^c.4^c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1^c.2^t), dl - Neotruxinsäure, Neotruxinsäure** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1861, 1862; ST., ASBRAND, B. 64 [1931], 2796. — Das Mol.-Gew. ist in Alkohol (ebullioskopisch) und durch Titration bestimmt (ST., LAAGE, B. 54, 98). — V. Ist in sehr geringer Menge in dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch enthalten (ST., L., B. 54, 82). — B. Entsteht aus β-Truxinsäure bei 20 Min. langem Erhitzen für sich auf 215° (ST., B., B. 55, 1875) und bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 215° (Ausbeute bis 25%) (ST., B., B. 55, 1874; ST., A., B. 64, 2801), mit konz. Ammoniak im Rohr auf 170—190° (ST., B.) oder mit Dimethylanilin oder wäbr. Pyridin auf 160—170° (ST., L., B. 54, 98). — Krystalle (aus Benzol + wenig Eisessig). F: 209—209,5°; gibt mit β-Truxinsäure Schmelzpunktsdepression (ST., L., B. 54, 99). 100 g Eisessig lösen bei 20° 2,184 g (ST., B., B. 55, 1875); löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol (ST., L., B. 54, 99). Wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Calciumchlorid vollständig gefällt (ST., L., B. 54, 99). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in die opt.-akt. Komponenten spalten (ST., B., B. 55, 1876). Lagert sich beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170—180° in β-Truxillsäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in δ-Truxillsäure um (ST., B., B. 55, 1875). — Ammoniumsalz. Krystallpulver. F: 235° (Zers.) (ST., L., B. 54, 99). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in losem Zustand in Neotruxinsäure und Ammoniak; beim Erhitzen von gepreßtem Ammoniumsalz auf 235—240° entsteht β-Truxinsäure-imid. — Kaliumsalz. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser (ST., L.).



Neotruxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus Neotruxinsäure und Dimethylsulfat in Sodallösung (STOERMER, LAAGE, B. 54, 98, 101). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 126—127°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol.

Neotruxinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Öl (STOERMER, LAAGE, B. 54, 101).

Neotruxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. B. Aus Neotruxinsäure und Thionylchlorid in siedendem Benzol (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1876). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 83—84°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. — Wird an feuchter Luft unter Rückbildung von Neotruxinsäure hydrolysiert.

Neotruxinsäure-diamid $C_{18}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$. B. Beim Erwärmen von Neotruxinsäure mit Phosphorpentachlorid in Äther und Eintragen des Reaktionsprodukts in Ammoniak unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (STOERMER, LAAGE, B. 54, 100). — Schuppen (aus Alkohol). F: 249°. Unlöslich in Äther.

i) **Links-drehende 3^c.4^c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1^c.2^t), l-Neotruxinsäure** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC & - & CH \cdot CO_2H \\ | & & | \\ C_6H_5 \cdot HC & - & CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. B. Durch Spaltung von dl-Neotruxinsäure mit Hilfe von Cinchonin in Alkohol oder von Cinchonin und Chinin in wäbr. Alkohol (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1877). — F: 236—237°. $[\alpha]_D^{20} - 54,0^\circ$ (Aceton; c = 2). — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. F: 100—101° (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1878). $[\alpha]_D^{20} - 52,0^\circ$ (Aceton; c = 2,4).

Bis-methylamid $C_{20}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 126—127° (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1879).

Bis-äthylamid $C_{22}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175° (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1878). $[\alpha]_D^{20} + 30,3^\circ$ (Aceton; c = 1,4).

k) **Rechtsdrehende 3^c.4^c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1^c.2^t), d-Neotruxinsäure** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC & - & CH \cdot CO_2H \\ | & & | \\ C_6H_5 \cdot HC & - & CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. B. Durch Spaltung von dl-Neo-

truxinsäure mit Hilfe von Cinchonin in siedendem Alkohol; das Cinchoninsalz der d-Säure scheidet sich zuerst aus (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1877). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236° bis 237°. $[\alpha]_D^{25}$: +52,6° (Aceton; c = 2,5). — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 216° bis 217°.

Dimethylester $C_{20}H_{30}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus (optisch nicht einheitlicher) d-Neotruixinsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1878). — Krystalle (aus Methanol). F: 100°. $[\alpha]_D^{25}$: +48,1° (Aceton; c = 1,8).

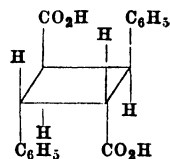
Diäthylester $C_{22}H_{34}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus d-Neotruixinsäure und alkoh. Salzsäure (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1878). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53°. $[\alpha]_D^{25}$: +18,3° (Aceton; c = 2).

Dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. B. Beim Erwärmen von d-Neotruixinsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1877). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 103—104°. $[\alpha]_D^{25}$: -16,0° (Aceton; c = 1,5).

Diamid $C_{18}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 260—261° (STOERMER, BACHÉR, B. 55, 1878). Sehr schwer löslich.

7. **2,4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.3), Truxillsäuren** $C_{18}H_{16}O_4 =$
 $C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H$
 $HO_2C \cdot HC - CH \cdot C_6H_5$

a) **2c.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.3t), α -Truxillsäure** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 952; E I 415). V. Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich bis 25% α -Truxillsäure isolieren (STOERMER, LAAGE, B. 54, 83). — B. Entsteht als Hauptprodukt bei monatelanger Sonnenbestrahlung von fester trans-Zimtsäure (vgl. H 952; E I 415) (STOERMER, LAAGE, B. 54, 80; STOBBE, STEINBERGER, B. 55, 2230, 2232, 2240; STOBBE, LEHFELDT, B. 58, 2421; vgl. DE JONG, B. 55, 467). Neben β -Truxinsäure und anderen Produkten bei 6-tägiger bis 4-wöchiger Einw. von Sonnenlicht auf Suspensionen von trans-Zimtsäure in Wasser, Natriumchlorid-Lösung oder verd. Salzsäure (Sto., LEH., B. 58, 2416, 2417). Neben anderen Produkten bei langer Einw. von Sonnenlicht auf feste Allozimtsäure (F: 68°) oder besser auf Gemische aus dieser Säure und trans-Zimtsäure (STOBBE, STEINBERGER, B. 55, 2230, 2242; vgl. DE JONG, B. 55, 465) und auf wäßrige oder salzsaure Suspensionen von Allozimtsäure (F: 68°) (Sto., STEI., B. 55, 2234, 2245; Sto., LEHFELDT, B. 58, 2416). Neben geringeren Mengen cis- und trans-Zimtsäure bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf in Benzol suspendierte β -Truxinsäure (S. 679) (Sto., LEH., B. 58, 2419). Bildung aus α -Truxillsäure-monoamid s. S. 687. Bei 2—3-stdg. Kochen von inakt. γ -Truxillsäure-monoamid (S. 687) mit 20%iger Kalilauge, neben geringeren Mengen γ -Truxillsäure (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2721). Bei der Oxydation von 2,4-Diphenyl-cyclobutan-dioxyalsäure-(1.3) mit Permanganat in siedender Sodalösung (REIMER, Am. Soc. 46, 788). — Trennung von Isomeren: STOERMER, LAAGE, B. 54, 83.



Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, B. 58, 2860. 100 g Eisessig lösen bei 20° 0,3174 g (STOERMER, LAAGE, B. 54, 85). Kryoskopisches Verhalten in Campher: CARLSOHN, B. 60, 475, 476. — Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf feste α -Truxillsäure erfolgt teilweise Depolymerisation zu trans-Zimtsäure; Ultraviolett-Bestrahlung von Lösungen in Benzol ergibt trans- und cis-Zimtsäure, β -Truxinsäure und harzige Produkte (STOBBE, LEHFELDT, B. 58, 2418, 2419); bei der Ultraviolett-Bestrahlung von wäßr. Lösungen des Natriumsalzes (vgl. E I 416) entstanden trans-Zimtsäure, geringere Mengen cis-Zimtsäure und Spuren von β -Truxinsäure (Sto., LEH., B. 58, 2421). α -Truxillsäure gibt bei der trockenen Destillation außer trans-Zimtsäure (LIEBERMANN, B. 22, 125; H 953) noch Stilben, γ -Truxillsäure-anhydrid, Peritruxillsäure-anhydrid, eine bei 192—194° schmelzende Verbindung und höhersiedende Produkte (Sto., ZSCHOCK, B. 56, 676). Die beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erfolgende Umlagerung in ϵ -Truxillsäure (HESSE, A. 271, 202; STOERMER, EMMEL, B. 58, 499) läßt sich auch durch Erhitzen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 200° bewirken (Sto., FRETWURST, B. 58, 2722). Bei der Einw. von Schwefelsäure (H 953) entstehen neben Disulfonsäuren Spuren von Truxon (STOBBE, ZSCHOCK, B. 60, 470). — Ammoniumsalz. Schwer löslich in Alkohol (Sto., B. 56, 1686).

Verbindung $(C_{18}H_{16}O_7)_3$ (?), extramolekulares α -Truxillsäure-anhydrid (H 953). Gibt mit Ammoniak in Benzol, zuletzt bei Wasserbadtemperatur, α -Truxillsäure-monoamid und α -Truxillsäure-diamid; reagiert analog mit Anilin in siedendem Benzol (STOERMER, B. 56, 1684, 1687, 1690).

α -Truxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 954). *B.* Beim Belichten von Zimtsäure-methylester mit Sonnenlicht (DE JONG, *B.* 56, 826; STOBBE, *B.* 58, 2862), neben polymerem Zimtsäure-methylester (St.). — F: 174–175° (DE J.).

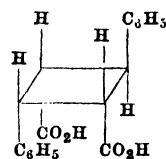
α -Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 954). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad α -Tetraphenyltruxilldiol (E II 6, 1056) (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2710).

α -Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$ (H 955; E I 416). *B.* Durch Kochen von α -Truxillsäure mit überschüssigem Thionylchlorid (STOERMER, *B.* 56, 1687).

α -Truxillsäure-monoamid, α -Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben α -Truxillsäure-diamid beim Sättigen einer Lösung von extramolekularem α -Truxillsäure-anhydrid (S. 686) in Benzol mit Ammoniak und nachfolgenden $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen (STOERMER, *B.* 56, 1690). Neben überwiegenden Mengen γ -Truxillsäure-monoamid bei 3-stdg. Erhitzen von α -Truxillsäure-diamid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge auf 120° im Autoklaven (St., FRETWURST, *B.* 58, 2722). Neben geringen Mengen α -Truxillsäure bei 10-stdg. Kochen von inakt. γ -Truxillsäure-monoamid mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (St., Fr., *B.* 58, 2721). — Nadeln (aus Eisessig). F: 261° (St.). Löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin (St.). — Versuche zur Spaltung in opt.-akt. Komponenten; St. Wird bei 10-stdg. Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge teils zu α -Truxillsäure verseift, teils in inakt. γ -Truxillsäure-monoamid umgelagert (St., Fr.). Gibt beim Behandeln mit Hypochlorit-Lösung 3'-Amino-2',4'-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1') (St., SCHENCK, *B.* 60, 2583; St., KELLER, *B.* 64 [1931], 2789). — Salze: St.

α -Truxillsäure-diamid $C_{18}H_{15}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$ (H 955) *B.* Bei monatelanger Bestrahlung von trans-Zimtsäure-amid mit Sonnenlicht (STOBBE, *B.* 58, 2863). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — F: 266° (St.), 267° (STOERMER, *B.* 56, 1690). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: St., *B.* 58, 2860. — Liefert beim Erhitzen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 120° (Badtemperatur) inakt. γ -Truxillsäure-monoamid und geringere Mengen α -Truxillsäure-monoamid; bei einem im Bombenrohr ausgeführten Versuch wurden ε -Truxillsäure und geringe Mengen α -Truxillsäure erhalten (Stoe., FRETWURST, *B.* 58, 2719, 2722).

b) **2c.4t'-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonssäure-(1c.3c'), γ -Truxillsäure** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 956; E I 416). F: 228° bis 230° (STOBBE, ZSCHOCHE, *B.* 56, 677). 100 g Eisessig lösen bei 20° 4,31 g (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 85).



γ -Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 957). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther γ -Tetraphenyltruxilldiol (E II 6, 1056) (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2711).

Inakt. γ -Truxillsäure-monoamid, dl- γ -Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von γ -Truxillsäure-anhydrid mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2721). Neben geringen Mengen α -Truxillsäure-monoamid bei 3-stdg. Erhitzen von α -Truxillsäure-diamid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 120° (Badtemperatur) (St., F., *B.* 58, 2722). Neben anderen Produkten bei 10-stdg. Kochen von α -Truxillsäure-monoamid mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (St., F., *B.* 58, 2722). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240° (unter geringer Zersetzung) (St., F.). Bei 21° lösen sich 1,49 g in 100 g Eisessig; löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther (St., F., *B.* 58, 2721, 2723). — Läßt sich mit Hilfe von Morphin in die opt.-akt. Komponenten spalten (St., F., *B.* 58, 2722). Geht bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt in γ -Truxillsäure-imid (Syst. Nr. 3226) über; das Imid entsteht auch bei langsamem Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 245–250°, während bei 180–200° auch etwas γ -Truxillsäure-diamid gebildet wird (St., F., *B.* 58, 2720, 2723). Wird bei 3–4-stdg. Kochen mit 15%iger Salzsäure oder beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig zu γ -Truxillsäure verseift; bei 10-stdg. Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge erhält man α -Truxillsäure-monoamid und wenig α -Truxillsäure, bei 2–3-stdg. Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht α -Truxillsäure als Hauptprodukt (St., F., *B.* 58, 2721). Liefert beim Behandeln mit Hypochlorit-Lösung bei 35–37° 3'-Amino-2',4'-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1') (St., SCHENCK, *B.* 60, 2575). — Calciumsalz. Löslich in überschüssiger Calciumchlorid-Lösung (St., F., *B.* 58, 2721).

Linksdrehendes γ -Truxillsäure-monoamid, l- γ -Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung von dl- γ -Truxillamidsäure mit Hilfe von Morphin in Alkohol; das Salz der l-Säure scheidet sich zuerst aus, das der d-Säure bleibt in Lösung (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2722). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 258° bis 259°; ein Gemisch mit gleichen Teilen der d-Säure schmilzt bei 240°. $[\alpha]_D^{25} = -11^\circ$ (Eisessig; c = 0,7). 100 g Eisessig lösen bei 21° 0,66 g; sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol

und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig inakt. γ -Truxillsäure. Gibt einen rechtsdrehenden Methylester (s. u.). — Morphinsalz. F: 183° (Zers.).

Rechtsdrehendes γ -Truxillsäure-monoamid, d- γ -Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — F: 258—259° (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2723). — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig inakt. γ -Truxillsäure. Gibt einen linksdrehenden Äthylester (s. u.). — Morphinsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°.

γ -Truxillsäure-mono-äthylamid $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von γ -Truxillsäure-anhydrid mit Äthylamin auf dem Wasserbad (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2724). Bei kurzem Kochen von γ -Truxillsäure-äthylimid (Syst. Nr. 3226) mit alkoh. Kalilauge (St., F.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 160° wieder in γ -Truxillsäure-äthylimid über.

γ -Truxillsäure-mono-acetylamid $C_{20}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von dl- γ -Truxillamidsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2724). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 185°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Äther und heißem Wasser.

γ -Truxillsäure-mono-äthylinitrosamid $C_{20}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. B. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von γ -Truxillsäure-monoäthylamid in Eisessig (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2725). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172° bis 173° (Zers.); verpufft bei trockenem Erhitzen. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung γ -Truxillsäure.

Inakt. γ -Truxillsäure-methylester-amid, dl- γ -Truxillamidsäure-methylester $C_{19}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dl- γ -Truxillamidsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2722). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

[l- γ -Truxillamidsäure]-methylester $C_{19}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus l- γ -Truxillamidsäure (s. o.) und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2723). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 153—154°. $[\alpha]_D^{25} + 8,6^\circ$ (Alkohol; c = 3,8).

Inakt. γ -Truxillsäure-äthylester-amid, dl- γ -Truxillamidsäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dl- γ -Truxillamidsäure durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff oder von Diäthylsulfat in Sodalösung oder durch Behandlung des Silbersalzes mit Äthyljodid (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2722). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Toluol). Schmilzt unscharf bei 135—138°.

[d- γ -Truxillamidsäure]-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Behandeln von d- γ -Truxillamidsäure (s. o.) mit Alkohol und Chlorwasserstoff (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2723). — Blättchen (aus Benzol und Ligroin). F: 168—169°. $[\alpha]_D^{25} - 12,8^\circ$ (Aceton; c = 2).

γ -Truxillsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$. B. Aus γ -Truxillsäure-dichlorid und Ammoniak (STOERMER, FRETWURST, B. 58, 2723). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von γ -truxillamidsäurem Ammonium auf 180—200° im Rohr (St., F.). — F: 245°. Unlöslich in Benzol.

Dinitro- γ -truxillsäure $C_{18}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$ (H 957). B. Beim Lösen von γ -Truxillsäure-anhydrid in warmer Salpetersäure (D: 1,5) und folgenden Aufbewahren; Ausbeute ca. 60% (STOERMER, EMMEL, B. 53, 505). Wird beim Behandeln von γ -Truxillsäure mit rauchender Salpetersäure (H 957) nur in mäßiger Ausbeute erhalten (St., E.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid Dinitro- γ -truxillsäure-anhydrid.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Beim Behandeln von Dinitro- γ -truxillsäure mit Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (STOERMER, EMMEL, B. 53, 506). — Nadeln (aus Methanol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

Monoäthylester $C_{20}H_{18}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Dinitro- γ -truxillsäure-anhydrid mit Alkohol im Rohr auf 110° (STOERMER, EMMEL, B. 53, 508). — Nadeln. F: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Äther. Löslich in heißer Sodalösung.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog dem Dimethylester (STOERMER, EMMEL, B. 53, 506). — Nadeln. F: 146°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Alkohol Diamino- γ -truxillsäure-diäthylester.

Dichlorid $C_{18}H_{12}O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(COCl)_2$. B. Beim Erhitzen von Dinitro- γ -truxillsäure mit Phosphorpentachlorid (STOERMER, EMMEL, B. 53, 506). — Gelbe Prismen (aus Benzol +

Ligroin). F: 204°. Löslich in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Ligroin. — Ziemlich beständig gegen Luftfeuchtigkeit.

Diamid $C_{18}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO \cdot NH_2)_2$. B. Aus dem Dichlorid und Ammoniak in Benzol (STOERMER, EMMEL, B. 53, 507). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 280°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Löst sich unverändert in heißer konzentrierter Salzsäure.

Bis-dimethylamid $C_{22}H_{24}O_6N_4 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}[CO \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Analog dem Diamid (STOERMER, EMMEL, B. 53, 507). — Gelbliche Krystalle. F: 276°.

c) **2t.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.3c),**

ϵ -Truxillsäure, β -Cocasäure $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 957; E I 416). V. Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich ca. 4% ϵ -Truxillsäure isolieren (STOERMER, LAAGE, B. 54, 83). — B. In sehr geringer Menge neben viel α -Truxillsäure und wenig β -Truxinsäure bei monatelanger Sonnenbestrahlung von fester trans-Zimtsäure (St., L., B. 54, 81). Neben überwiegenden Mengen β -Truxinsäure bei mehrtägiger Einw. von tropischem Sonnenlicht auf metastabiles Strontiumcinnamat, saures Kaliumcinnamat oder stabiles Bariumcinnamat (DE JONG, B. 56, 823, 824). Zur Bildung beim Schmelzen von α -Truxillsäure mit Kaliumhydroxyd (H 957) vgl. St., EMMEL, B. 53, 499. Entsteht ferner beim Erhitzen von α -Truxillsäure oder von α -Truxillsäure-diamid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 200° bzw. auf 120° (St., FRETWURST, B. 58, 2722). In geringer Menge neben Peritruxillsäure-anhydrid beim Erhitzen von γ -Truxillsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2484) auf 300—330° (St., BACHÉR, B. 57, 19). Aus Epitruxillsäure (S. 691) bei wiederholtem Schmelzen oder bei 2—3stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° (St., B., B. 57, 22). In geringer Menge beim Kochen von Epitruxillsäure-mono- und dimethylester oder Peritruxillsäure-dimethylester mit wäßr. Kalilauge (St., B., B. 57, 22). — Trennung von Isomeren: St., LAAGE, B. 54, 81, 83, 84.

F: 192° (STOERMER, EMMEL, B. 53, 500). 100 g Eisessig lösen bei 20° 22,96 g (St., LAAGE, B. 54, 85); leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform (St., E.). — Wird bei mehrstündigem Erhitzen für sich oder mit konz. Salzsäure auf 200—280° nur wenig verändert (St., E.); auch Erhitzen mit Alkalien bewirkt keine Umlagerung (St., BACHÉR, B. 57, 18). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 200—210° oder beim Kochen des Kaliumsalzes mit Phosphoroxychlorid in Benzol polymeres ϵ -Truxillsäure-anhydrid (s. u.) (St., E., B. 53, 501).

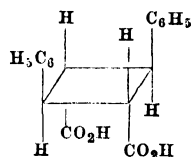
Ammoniumsalz. Zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 186°; beim Erhitzen von fest zusammengedrücktem Ammoniumsalz auf 200—205° erhält man ϵ -Truxillsäure-diamid und geringere Mengen ϵ -Truxillsäure-monoamid, ϵ -Truxillsäure-imid und ϵ -Truxillsäure; bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Bildung von ϵ -Truxillsäure-diamid und ϵ -Truxillsäure auf Kosten der Bildung des Monoamids zu (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, B. 58, 2713; St., SCHENCK, B. 61, 2317). — **Calciumsalz.** Prismen. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heißem (St., EMMEL, B. 53, 503). — **Bariumsalz** $BaC_{18}H_{14}O_4$ (bei 200° getrocknet). In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (St., E.).

Polymeres ϵ -Truxillsäure-anhydrid $(C_{18}H_{14}O_3)_x$. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: STOERMER, EMMEL, B. 53, 501. — B. Aus ϵ -Truxillsäure durch 6stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 200—210° oder besser durch 3stdg. Kochen des Kaliumsalzes mit Phosphoroxychlorid in Benzol (St., E.). — Harzige Masse. Schmilzt bei 80—90°. — Ziemlich beständig gegen Sodalösung; geht beim Behandeln mit Natronlauge wieder in ϵ -Truxillsäure über. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 105° ϵ -Truxillsäure-monoäthylester. Gibt beim Kochen mit Anilin ϵ -Truxillsäure-monoanilid und ϵ -Truxillsäure-dianilid.

ϵ -Truxillsäure-monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von polymerem ϵ -Truxillsäure-anhydrid (s. o.) mit Alkohol im Rohr auf 105° (STOERMER, EMMEL, B. 53, 502). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Äther. Löslich in Sodalösung.

ϵ -Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Sättigen einer Lösung von ϵ -Truxillsäure in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (STOERMER, EMMEL, B. 53, 503). Aus ϵ -Truxillsäure-imid beim Erhitzen der Alkalisalze mit Äthylbromid und Alkohol im Rohr auf 160—170° (St., NEUMAERKER, SCHMIDT, B. 58, 2714). — Krystalle. F: 34° (St., E.). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther ϵ -Tetraphenyltruxilldiol (E II 6, 1056); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid, o- und p-Tolylmagnesiumbromid, 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid (St., N., SCH., B. 58, 2711, 2713).

ϵ -Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. B. Beim Erwärmen von ϵ -Truxillsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (STOERMER, EMMEL, B. 53, 503). — Prismen (aus Ligroin). F: 106—107°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin und heißem Petroläther. — Wird an der Luft allmählich undurchsichtig.



ϵ -Truxillsäure-monoamid, ϵ -Truxillamidsäure $C_{15}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Neben anderen Produkten bei ca. 3-stdg. Erhitzen von fest zusammengedrücktem ϵ -truxillsaurem Ammonium auf 200—220° (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, B. 58, 2713; ST., SCHENCK, B. 61, 2317). Beim Behandeln von ϵ -Truxillsäure-imid mit Sodalösung, Natronlauge oder wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ST., N., SCHM., B. 58, 2714, 2715). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°; löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin (ST., N., SCHM., B. 58, 2715). — Geht bei 4-stdg. Erhitzen auf 220—225° zu einem großen Teil in ϵ -Truxillsäure und ϵ -Truxillsäure-diamid über (ST., N., SCHM., B. 58, 2716). Wird bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig zu ϵ -Truxillsäure verseift (ST., N., SCHM., B. 58, 2715). Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung 3°-Amino-2°-4°-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1°) (ST., N., SCHM., B. 58, 2716; ST., SCHENCK, B. 61, 2317).

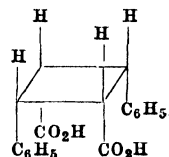
ϵ -Truxillsäure-methylester-amid, ϵ -Truxillamidsäure-methylester $C_{19}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Behandeln von ϵ -Truxillamidsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, B. 58, 2715). — Nadeln. F: 145°.

ϵ -Truxillsäure-äthylester-amid, ϵ -Truxillamidsäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus ϵ -Truxillamidsäure und alkoh. Salzsäure (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, B. 58, 2715). — F: 140—141°.

ϵ -Truxillsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO \cdot NH_2)_2$. B. Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von ϵ -Truxillsäure-dichlorid in Benzol (STOERMER, EMMEL, B. 53, 504). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von fest zusammengedrücktem ϵ -truxillsaurem Ammonium auf 200—220° (ST., NEUMAERKER, SCHMIDT, B. 58, 2713; ST., SCHENCK, B. 61, 2317). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von ϵ -Truxillsäure-imid (ST., N., SCHM., B. 58, 2714). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (ST., E.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin; löst sich unverändert in konz. Mineralsäuren (ST., E.). — Geht bei 6-stdg. Kochen mit Zinkchlorid in Eisessig in ϵ -Truxillsäure-imid über (ST., N., SCHM., B. 58, 2714).

ϵ -Truxillsäure-bis-dimethylamid $C_{22}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4[CO \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Beim Behandeln von ϵ -Truxillsäure-dichlorid mit wäßr. Dimethylamin-Lösung (STOERMER, EMMEL, B. 53, 504). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol.

d) 2c.4c-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1c.3c), η -Truxillsäure, Peritruxillsäure $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, BACHÉ, B. 54, 15. — B. Das Anhydrid (Syst. Nr. 2484) entsteht bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von γ -Truxillsäure-anhydrid auf 300—330° unter 3 mm Druck (STOERMER, BACHÉ, B. 57, 19) und tritt infolge intermediärer Bildung von γ -Truxillsäure-anhydrid (STOE., B., B. 57, 16) auch bei der thermischen Zersetzung von α -Truxillsäure auf (STOBBE, ZSCHOCK, B. 56, 677); man erhält die freie Säure durch Erwärmen des Anhydrids mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure (STOE., B., B. 57, 20; vgl. STOE., ZSCH.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 266° (Zers.) (STOE., B.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (STOE., B.). — Geht bei wiederholtem Schmelzen wieder in Peritruxillsäure-anhydrid über; bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—170° bilden sich nur Spuren des Anhydrids (STOE., B., B. 57, 16, 20). Lagert sich beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge quantitativ in Epitruxillsäure (S. 691) um; Epitruxillsäure entsteht ferner neben Peritruxillsäure-anhydrid bei 2-stdg. Erhitzen von Peritruxillsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175—180° und beim Behandeln von nicht näher beschriebenem Peritruxillsäure-dichlorid mit Aluminiumchlorid (STOE., B., B. 57, 16, 21). Gibt bei der Einw. von Diazomethan in Äther oder bei nicht zu langem Erwärmen mit Dimethylsulfat und Sodalösung auf dem Wasserbad Peritruxillsäure-dimethylester, beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff Peritruxillsäure-anhydrid (STOE., B., B. 57, 20).

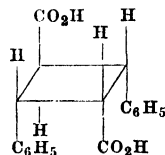


Peritruxillsäure-monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Peritruxillsäure-anhydrid mit Methanol auf 180—200° (STOERMER, BACHÉ, B. 57, 20). — Krystalle (aus Methanol). F: 192°. — Gibt bei der Einw. von Diazomethan in Äther oder bei kurzem Erwärmen mit Dimethylsulfat und Sodalösung Peritruxillsäure-dimethylester; bei zu lange fortgesetztem Erwärmen bildet sich Epitruxillsäure-dimethylester.

Peritruxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Durch Einw. von Diazomethan auf Peritruxillsäure oder Peritruxillsäure-monomethylester in Äther (STOERMER, BACHÉ, B. 57, 20). Bei nicht zu langem Erwärmen von Peritruxillsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung auf dem Wasserbad (ST., B.). — Krystalle (aus Methanol). F: 104—105°. — Gibt bei ca. 1-stdg. Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur Epitruxillsäure-monomethylester, beim Verseifen mit warmer wäßriger Kalilauge Epitruxillsäure und ϵ -Truxillsäure.

Peritruixillsäure-monoamid(?) $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben wenig Peritruixillsäure-imid bei 7-stdg. Erhitzen von Peritruixillsäure-anhydrid mit wäßr. Ammoniak auf 110° (STOERMER, BACHÉ, *B.* 57, 21). — Tafeln (aus Eisessig + Benzol), Nadeln (aus Essigester). *F*: 264° (Zers.).

c) **2c.4c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.3t), Epitruixillsäure** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, BACHÉ, *B.* 57, 15, 17. — *B.* Aus Peritruixillsäure (*S.* 690) beim Kochen mit 10%iger Natronlauge; entsteht ferner neben Peritruixillsäure-anhydrid bei ca. 2-stdg. Erhitzen von Peritruixillsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175—180° und beim Behandeln von nicht näher beschriebnem Peritruixillsäure-dichlorid mit Aluminiumchlorid (Str., *B.* 57, 16, 21). — Krystalle (aus mäßig verd. Alkohol). *F*: 285—287°. Unlöslich in Äther und Benzol. — Geht bei wiederholtem Schmelzen oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° in ϵ -Truixillsäure (*S.* 689) über. Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 190—210° ϵ -Truixillsäure-dianilid und ein Gemisch von Monoaniliden.



Epitruixillsäure-monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Epitruixillsäure-dimethylester (STOERMER, BACHÉ, *B.* 57, 22) und auf Peritruixillsäure-dimethylester (Str., *B.* 57, 20) bei Zimmertemperatur. — Krystalle (aus Methanol). *F*: 204,5°. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Epitruixillsäure und wenig ϵ -Truixillsäure.

Epitruixillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Veresterung von Epitruixillsäure mit Diazomethan, methylalkoholischer Salzsäure oder Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, BACHÉ, *B.* 57, 22). Bei längerem Erwärmen von Peritruixillsäure-monomethylester mit Dimethylsulfat und Sodalösung (Str., *B.* 57, 20). — *F*: 111—112°. — Gibt bei der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge Epitruixillsäure-monomethylester, mit heißer wäßriger Kalilauge Epitruixillsäure und wenig ϵ -Truixillsäure.

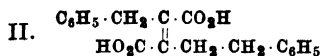
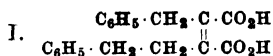
4. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{18}O_4$.

1. **1.5-Diphenyl-penten-(1)-dicarbonsäure-(2.3), α -[β -Phenäthyl]- α' -benzyliden-bernsteinsäure** $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von [β -Phenäthyl]-bernsteinsäure-dimethylester mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BOUGAULT, *C. r.* 181, 247; *Bl.* [4] 41, 665). Neben isomeren Verbindungen bei mehrstündigem Kochen von α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2536) mit wäßriger, wäßrig-alkoholischer oder isoamylalkoholischer Natronlauge (*B.*, *C. r.* 184, 1257). — Krystalle (aus Benzol). *F*: 163° (*B.*, *Bl.* [4] 41, 665). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser höherschmelzende inaktive α -Benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure (*S.* 673) (*B.*, *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 666). Gibt mit Acetanhydrid bei kurzem Erhitzen auf 100° oder auf Siedetemperatur α -[β -Phenäthyl]- α' -benzyliden-bernsteinsäure-anhydrid, bei mehrstündigem Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (*B.*, *C. r.* 181, 248; 184, 1257; *Bl.* [4] 41, 666; vgl. CORDIER, *A. ch.* [10] 15 [1931], 279, 280, 287). Lagert sich bei mehrstündigem Kochen mit isoamylalkoholischer Natronlauge in Benzyl- β -phenäthyl-maleinsäure (s. u.) um (*B.*, *C. r.* 184, 1256). — Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Ammoniumchlorid-Lösung; das Natriumsalz ist schwer löslich in Alkohol, das Calciumsalz sehr schwer löslich in Wasser (*B.*, *Bl.* [4] 41, 665).

2. **1.5-Diphenyl-penten-(2)-dicarbonsäure-(2.3), α -Benzyl- β -[β -phenäthyl]-äthyliden- α - β -dicarbonsäure** $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) *cis*-Form, Benzyl- β -phenäthyl-maleinsäure, Formel I auf S. 692. *B.* Neben α -[β -Phenäthyl]- α' -benzyliden-bernsteinsäure, Benzyl- β -phenäthyl-fumarsäure und α -Benzyl- β -[β -phenäthyliden]-bernsteinsäure beim Kochen von α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid mit Alkalien (BOUGAULT, *C. r.* 184, 1256; 185, 717; vgl. CORDIER, *C. r.* 189, 539), am besten mit isoamylalkoholischer Natronlauge (*B.*, *C. r.* 184, 1256). Bei mehrstündigem Kochen von α -[β -Phenäthyl]- α' -benzyliden-bernsteinsäure oder α -Benzyl- α' -[β -phenäthyliden]-bernsteinsäure mit isoamylalkoholischer Natronlauge (*B.*, *C. r.* 184, 1257). — *F*: 184°. In Äther schwerer löslich als α -[β -Phenäthyl]- α' -benzyliden-bernsteinsäure. — Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert (*B.*, *C. r.* 184, 1257). Geht bei 10-stdg. Kochen mit verd. Natronlauge in Benzyl- β -phenäthyl-fumarsäure über (*B.*, *C. r.* 185, 718). Gibt mit Acetanhydrid bei kurzem Kochen Benzyl- β -phenäthyl-maleinsäure-anhydrid, bei längerem Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (*B.*, *C. r.* 184, 1257; vgl. *C.*, *A. ch.* [10] 15 [1931], 279, 280, 287).

b) trans-Form, Benzyl- β -phenäthyl-fumarsäure, Formel II. B. s. im vorangehenden Abschnitt; bildet sich namentlich bei langer Einw. von Alkalien auf α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (BOUGAULT, C. r. 185, 717). Bei 10-stdg. Kochen von Benzyl- β -phenäthyl-maleinsäure mit verd. Natronlauge (B., C. r. 185, 718). — F: 194° (B.).



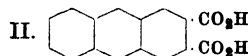
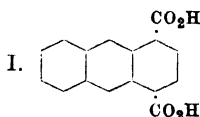
Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol (B.). — Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert (B.). Gibt mit Acetanhydrid bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen Benzyl- β -phenäthyl-maleinsäure-anhydrid, bei 3-stdg. Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (B.; vgl. CORDIER, A. ch. [10] 15 [1931], 279, 280, 287). — Calciumsalz. Leicht löslich.

3. **1.5-Diphenyl-penten-(3)-dicarbonsäure-(2.3)**, α -Benzyl- α' -[β -phenäthyliden]-bernsteinsäure $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. CORDIER, C. r. 189, 539. — B. Neben isomeren Verbindungen (vgl. die Angaben bei Benzyl- β -phenäthyl-maleinsäure, S. 691) bei mehrstündigem Kochen von α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid mit Alkalien, am besten mit wäßr. Natronlauge (BOUGAULT, C. r. 184, 1257). — F: 120°; leicht löslich in Äther (B.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam höherschmelzende inaktive α -Benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure (S. 673) (B.). Geht bei längerem Kochen mit Natronlauge teilweise wieder in das α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid über; bei mehrstündigem Kochen mit isoamylalkoholischer Natronlauge erhält man Benzyl- β -phenäthyl-maleinsäure (B.). Gibt mit Acetanhydrid bei kurzem Kochen α -Benzyl- α' -[β -phenäthyliden]-bernsteinsäure-anhydrid, bei längerem Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α -Oxy- α -benzyl- α' -[β -phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (B.; vgl. CORDIER, A. ch. [10] 15 [1931], 279, 280, 287). — Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser (B., C. r. 184, 1257) und geht in Lösung rasch in isomere Verbindungen über (B., C. r. 185, 718).

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$.

1. **Anthracen-dicarbonsäure-(1.4)**
 $C_{16}H_{10}O_4$, Formel I (H 959). F: 320° (Zers.)
(PHILLIPS, Am. Soc. 46, 2536).



2. **Anthracen-dicarbonsäure-(2.3)**
 $C_{16}H_{10}O_4$, Formel II (H 959). Das H 959 beschriebene Präparat von ELBS (J. pr. [2]

41, 30) ist wahrscheinlich nicht einheitlich gewesen (FAIRBOURNE, Soc. 119, 1576, 1581). — Ein aus reiner Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3) hergestelltes Präparat (Krystalle aus Alkohol) schmolz nicht bis 350° (F., Soc. 119, 1581).

3. **Fluorenylidenmalonsäure, $\alpha\alpha$ -Diphenylen-äthylen- $\beta\beta$ -dicarbonsäure**
 $C_{16}H_{10}O_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C : C(CO_2H)_2$.

Dinitril, $\alpha\alpha$ -Diphenylen- $\beta\beta$ -dicyan-äthylen $C_{16}H_8N_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C : C(CN)_2$. B. Aus Fluoren und Malonitril bei Gegenwart von Ammoniak oder Diäthylamin in Alkohol (SCHENCK, FINKEN, A. 462, 269, 272). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 213°. Löst sich bei Siedetemperatur in 40 Tln. Eisessig und in 250 Tln. Alkohol. — Addiert kein Brom.

2. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. **1.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(2.3), Dibenzylidenbernsteinsäure, $\alpha\delta$ -Diphenyl-fulgensäure** $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$ (H 959). B. Ausbeuten an Dibenzylidenbernsteinsäure bei der Einw. von Natriumäthylat auf Bernsteinsäurediäthylester und Benzaldehyd (H 959) unter verschiedenen Bedingungen: STOBBE, LJUNGREN, FREYBERG, B. 59, 270. Wird bei der Umsetzung von Phenylitaconsäure-diäthylester mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (H 960) in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten (ST., Lj., Fr., B. 59, 271). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol und in geschmolzener Chloressigsäure und Trichloressigsäure: ST., DIETZEL, B. 55, 3578; ST., Lj., Fr., B. 59, 269.

2. **2,3-Diphenyl-butadien-(1,3)-dicarbonsäure-(1,4)**, β,β' -**Diphenyl-muonsäure** $C_{18}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. POLICARD, *C. r.* 199 [1934], 73.

a) **cis-cis- β,β' -Diphenyl-muonsäure** $C_{18}H_{14}O_4 =$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CO_2H \quad HO_2C \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5$$
 (vgl. E I 418). Nach FARMER (Priv.-Mitt.; vgl. FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 406) ist die E I 18, 504 als 4,5-Diphenyl-5,6-dihydro-pyron-(2)-carbon-säure-(6)(?) abgehandelte Verbindung von BESCHKE (*A.* 384, 163; 391, 117, 128) ebenfalls als cis-cis- β,β' -Diphenyl-muonsäure zu formulieren. — B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 412). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 181° (F., D.). — Zur Überführung in höherschmelzende und niedrigerschmelzende β,β' -Diphenyl- α,α' -dihydro-muonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (E I 9, 418; vgl. a. E I 18, 504) vgl. F., D., *Soc.* 1927, 407, 412.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 418). B. Beim Aufbewahren von cis-trans- β,β' -Diphenyl-muonsäure-diäthylester (s. u.) an der Luft (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72° (F., D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Lösung: POLICARD, *C. r.* 199 [1934], 74. — Gibt bei der Verseifung mit verd. Schwefelsäure cis-cis- β,β' -Diphenyl-muonsäure (F., D.). Liefert mit alkoh. Ammoniak kein Amid (P.).

b) **cis-trans- β,β' -Diphenyl-muonsäure** $C_{18}H_{14}O_4 =$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CO_2H \quad HO_2C \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5$$

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus racemischem β,β' -Dioxy- β,β' -diphenyl-adipinsäure-diäthylester durch Behandlung mit Phosphor-trichlorid oder mit Phosphorpentachlorid oder -pentabromid in Benzol, besser durch 6-stdg. Kochen mit Zinkstaub und absol. Alkohol oder durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 411). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 174°. Leichter löslich als der trans-trans-Diäthylester. — Wandelt sich beim Aufbewahren an der Luft rasch in den cis-cis-Diäthylester um.

c) **trans-trans- β,β' -Diphenyl-muonsäure** $C_{18}H_{14}O_4 =$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot CO_2H \quad HO_2C \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_6H_5$$
 B.
 Durch Verseifung des Diäthylesters mit verd. Schwefelsäure (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 411, 412; vgl. POLICARD, *C. r.* 199 [1934], 73). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 142°.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Entsteht analog dem cis-trans-Diäthylester (s. o.) aus meso- β,β' -Dioxy- β,β' -diphenyl-adipinsäure-diäthyl-ester (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 411). — Prismen (aus Benzol oder Alkohol). F: 136° (F., D.). Schwerer löslich als der cis-trans-Diäthylester (F., D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Lösung: POLICARD, *C. r.* 199 [1934], 74. — Liefert bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Reduktion mit Natriumamalgam niedrigerschmelzende (cis)- β,β' -Diphenyl- α,α' -dihydro-muonsäure (F., D., *Soc.* 1927, 407, 412). Gibt mit alkoh. Ammoniak das Diamid (s. u.) (P.).

Diamid $C_{18}H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Diäthyl-ester und alkoh. Ammoniak (POLICARD, *C. r.* 199 [1934], 74). — F: 220° (Zers.).

3. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{18}O_4$.

1,6-Diphenyl-hexadien-(2,4)-dicarbonsäure-(1,6) $C_{20}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Umsetzung von 1,6-Diphenyl-hexadien-(2,4) (E II 5, 597) mit α -Phenyl-isopropylkalium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 29). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Eis-essig). Schmilzt unscharf bei 240–242°. — $Ag_2C_{20}H_{16}O_4$.

4. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{22}O_4$.

1,8-Diphenyl-octadien-(1,7)-dicarbonsäure-(2,7), α,α' -**Dibenzyliden-korksäure** $C_{22}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$. B. Durch Kondensation von Korksäureestern mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 497; japan. Teil, S. 542; *C.* 1923 III, 1149; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1160). — F: 223°. — Wirkung auf den Darm: Og., Ok.

5. Dicarbonsäuren $C_{23}H_{24}O_4$.

1.9-Diphenyl-nonadien-(1.8)-dicarbonsäure-(2.8), α,α' -Dibenzyliden-azelaensäure $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* 1923, Nr. 497; japan. Teil. S. 542; C. 1923 III, 1149; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1160). — F: 190—191°. — Wirkung auf den Darm: Og., Ok.

II. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.**1. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$.**

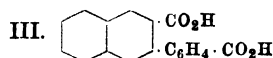
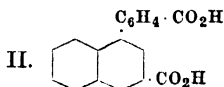
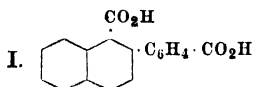
1. **2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure, Chrysodiphensäure** $C_{18}H_{12}O_4$, Formel I.

2. **1-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-methylester** $C_{18}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 962).

H 962, Z. 10 v. u. statt „142“ lies „124“.

2. **1-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2), 2-[3-Carboxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure** $C_{18}H_{12}O_4$, Formel II.

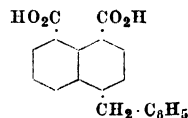
x-Brom-1-[2-carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{11}O_4Br = HO_2C \cdot C_6H_3Br \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_{10}H_5Br \cdot CO_2H$ (E I 419). Vgl. dazu GEORGEACOPOL, *Bulet.* 28, 15; C. 1926 II, 892.



3. **3-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2), 2-[3-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure** $C_{18}H_{12}O_4$, Formel III. B. Durch Oxydation von 1.2-Benzo-anthrachinon-(3.4) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 90° (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* 51, 3148). — Bräunlich, mikrokristallinisch (aus verd. Methanol). F: 252° (korr.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Umwandlung in 2.3-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(5) oder 1.2-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1303) mit dunkelgrüner Farbe.

2. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{14}O_4$.

4-Benzyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Benzyl-naphthalsäure $C_{19}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Benzoyl-naphthalsäure oder deren Anhydrid mit Zinkstaub in alkoh. Kalilauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 215) oder in schwach siedender 2 n-Natronlauge unter Zusatz von ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (DZIEWONSKI, RYCHLIK, *B.* 58, 2245). Vgl. a. Bildung des Anhydrids, H 17, 542. — Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (L.). — Gibt bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd unter 40—50 mm Druck 1-Benzyl-naphthalin (L.).



Dimethylester $C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus [4-Benzyl-naphthalsäure]-anhydrid und Dimethylsulfat in Sodalösung (DZIEWONSKI, LEONHARD, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 104; C. 1929 I, 1338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

3. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. **1.4-Diphenyl-cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)** $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C < \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-Addukt des Terphenyls in Äther oder Dioxan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 86, 95). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Sintert von 240° an; F: ca. 264° (Zers.). — Natriumsalz. Pulver.

2. **1-[α -Carboxy-benzhydryl]-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(1), [1-Carboxy- $\Delta^{3,4}$ -cyclopentadienyl]-diphenyl-essigsäure** $C_{20}H_{16}O_4 = HC:CH < \begin{smallmatrix} HC:CH \\ C(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$. B. Durch Einw. von Natrium auf ω,ω -Diphenyl-fulven (E II 5, 612) in Äther und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 59). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 173—175° (Zers.).

4. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{18}O_4$.

1. **1-Phenyl-3- α -naphthyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), Benzyl-[α -naphthylmethyl]-malonsäure, α -Benzyl- β -[α -naphthyl]-isobornsteinsäure** $C_{21}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Diäthylester $C_{25}H_{26}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Umsetzung von Natriumbenzylmalonester mit 1-Brommethyl-naphthalin (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 300). — Zähes Öl. $K_{p_{0,5}}$: 225—230°. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen im Vakuum β -Phenyl- β' -[α -naphthyl]-isobuttersäure.

2. **1-Phenyl-3- β -naphthyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), Benzyl-[β -naphthylmethyl]-malonsäure, α -Benzyl- β -[β -naphthyl]-isobornsteinsäure** $C_{21}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Verseifung des Diäthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 299). — Schmilzt bei 111—113° unter Zerfall in β -Phenyl- β' -[β -naphthyl]-isobuttersäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{25}H_{26}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Umsetzung von Natriumbenzylmalonester mit 2-Brommethyl-naphthalin (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, A. 468, 299). — Zähes gelbes Öl. $K_{p_{0,3}}$: 225—230°.

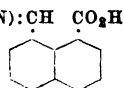
5. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{20}O_4$.

1. **4-Phenyl-3-benzyliden-heptadien-(1.6)-dicarbonsäure-(1.7) (?)** $C_{22}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH : CH : C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot CO_2H(?)$ (E I 420; vgl. H 965). Verharzt bei langer Einw. von ultraviolettem Licht und beim Erhitzen auf 200—250° unter 14 mm Druck (STOBBE, HENSEL, SIMON, J. pr. [2] 110, 147, 148). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in 50%iger Essigsäure Benzoesäure (ST., H., S., J. pr. [2] 110, 145); zur Oxydation mit Permanganat (E I 420) vgl. ST., H., S. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung 4-Phenyl-3-benzyl-heptan-dicarbonsäure-(1.7)(?); andere Reduktionsmittel bewirken keine Veränderung oder Bildung undefinierter Produkte (ST., H., S., J. pr. [2] 110, 146, 147). Bei der Einw. von Brom in Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entstehen amorphe Produkte (ST., H., S., J. pr. [2] 110, 146).

2. **2(oder 3)-Phenyl-4-styryl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-[β -acrylsäure]-(3 oder 2), dimere Cinnamylidenessigsäure** $C_{22}H_{20}O_4 =$
 $C_6H_5 \cdot HC - CH : CH : CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot HC - CH : CH : CH \cdot CO_2H$ (E I 420). Zur
 $HO_2C \cdot HC - CH : CH : CH \cdot C_6H_5$ $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot HC - CH \cdot CO_2H$
 Bildung durch Einw. von Sonnenlicht auf Cinnamylidenessigsäure vgl. STOBBE, HENSEL, SIMON, J. pr. [2] 110, 145. — Bleibt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nahezu unverändert. Beim Erhitzen auf 200—250° unter 14 mm Druck entstehen Cinnamylidenessigsäure und harzige Produkte.

12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$.**1. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{14}O_4$.**

8-[β -Cyan-styryl]-naphthoesäure-(1), α -Phenyl- β -[8-carboxynaphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril $C_{20}H_{14}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Benzylcyanid und Naphthalaldehydsäure in alkal. Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 384982; C. 1924 I, 1111; Frdl. 14, 486). — Nadeln (aus Eisessig). F: 162—165°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin und Benzol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Geht bei der Einw. von starker Schwefelsäure in 2-Phenyl-perinaphthindenon-(1) $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ (E II 7, 491) über. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150—240° und nachfolgenden Behandeln mit Luft einen blauen Küpenfarbstoff.

**2. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{16}O_4$.**

Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. B. Durch Oxydation von 2'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) mit Permanganat in heißer verdünnter Natronlauge (WEISS, REICHEL, M. 53/54, 188, 193). — Essigsäurehaltige Krystalle (aus Eisessig). F: 214—215° (nach Trocknen im Vakuum bei 100°). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—90° erhält man aus essigsäurefreier Substanz 10-Oxy-4(CO).10-benzoylen-anthron-(9) (E II 8, 427), bei Anwendung von essigsäurehaltiger Substanz dessen

Acetylderivat. 10-Oxy-4(CO)-10-benzoylen-anthron-(9) bildet sich aus essigsäurefreier Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') auch beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Aluminiumpulver auf 50—60° und beim Kochen mit Thionylchlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Beim Behandeln mit Diazomethan entsteht ein zähflüssiger Ester.

3. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{18}O_4$.

1. Triphenylmethyl-malonsäure $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_3C \cdot CH(CO_2H)_2$.

Triphenylmethyl-cyanessigsäure, Tritylcyanessigsäure, β, β, β -Triphenyl- α -cyan-propionsäure $C_{22}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 966 als Triphenylmethyl-cyanessigsäure A bezeichneten Verbindung zu; die als Triphenylmethyl-cyanessigsäure B bezeichnete Substanz ist als N-Triphenylmethyl-malonamidsäure (Syst. Nr. 1738) erkannt worden; das beim Schmelzen von „Triphenylmethyl-cyanessigsäure B“ entstehende Produkt ist N-Triphenylmethyl-acetamid (Fosse, *Bl.* [4] 49 [1931], 162, 165, 169).

Triphenylmethyl-cyanessigsäureäthylester(?) $C_{24}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). B. In sehr geringer Menge durch Einw. von Triphenylbrommethan auf Natrium-cyanessigester in Alkohol oder Äther (HELLERMAN, *Am. Soc.* 49, 1737). — Gelbe Nadeln. F: 215° bis 216°. — Wird durch siedende 50%ige Schwefelsäure nicht verändert.

2. 1.2-Bis-[2-carboxy-benzyl]-benzol, ω, ω' -o-Phenylen-di-o-toluylsäure $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Durch Reduktion von 3.3'-o-Phenylen-di-phthalid (Syst. Nr. 2772) mit Natrium und siedendem Alkohol (WEISS, KRATZ, *M.* 50, 435). — Krystalle (aus Eisessig). F: 235—237°.

13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

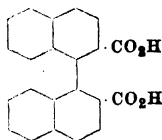
1. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{14}O_4$.

1. Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2') $C_{22}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

a) Inaktive Form, dl-Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2') (E 1 421). B. Durch Erhitzen von 1-Chlor-naphthoesäure-(2)-methylester mit Kupferpulver und etwas Jod auf 290° und Verseifen des entstandenen Dimethylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (KUHN, ALBRECHT, *A.* 465, 284). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 268,5—270° (korr.) (K., A.). — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die opt.-akt. Komponenten spalten (K., A.). Liefert beim Behandeln mit Paraformaldehyd in 96%iger Schwefelsäure bei 20—25° einen scharlachroten Küpenfarbstoff, der durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in einen violettbraunen Küpenfarbstoff umgewandelt werden kann (I. G. Farbenind., D.R.P. 491426; *Frdl.* 16, 1425).

b) Linksdrehende Form, l-Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2'). B. Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinin in Alkohol bzw. Alkohol + Äther; das Chininsalz der linksdrehenden Form fällt zuerst aus, das der rechtsdrehenden Form bleibt in den Mutterlaugen (KUHN, ALBRECHT, *A.* 465, 285). — Mikrokrystallinisch. Sintert von 135° an, schmilzt bei 177° (unkorr.) unter Gelbfärbung. $[\alpha]_D^{25}$: —101,6° (0,1 n-Natronlauge; c = 0,65, berechnet auf freie Säure); $[\alpha]_D^{25}$: —28,4° (Acetanhydrid; c = 1). — Wird bei mehrstündigem Erhitzen mit 0,1 n-Natronlauge auf 100° oder mit Acetanhydrid auf 138° nicht racemisiert. — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 197,5—198° (unkorr.). $[\alpha]_D^{25}$: +301,6° (Chloroform; c = 1,3).

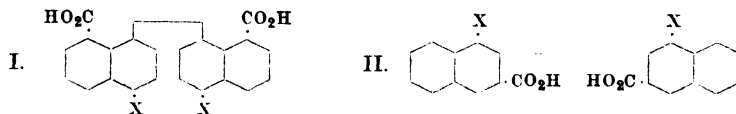
c) Rechtsdrehende Form, d-Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2'). B. s. im vorangehenden Abschnitt (KUHN, ALBRECHT, *A.* 465, 287). — Nicht rein erhalten. $[\alpha]_D^{25}$: +46° (0,1 n-Natronlauge; c = 0,7, berechnet auf freie Säure). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Anthanthron. — Chininsalz. Sintert von 167° an, schmilzt unscharf gegen 230° unter Dunkelrotfärbung und schwacher Zersetzung. $[\alpha]_D^{25}$: +15,4° (Chloroform; c = 1).



2. Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') $C_{22}H_{14}O_4$, Formel I (X = H). B. Durch Eintragen von diazotierter 8-Amino-naphthoesäure-(1) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in schwefelsaure Kupfer(I)-chlorid-Lösung bei 70—80° (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; C. 1927 II, 742; *Frdl.* 15, 300). — Schmilzt nicht bis 300° (C. & Co.). Schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln (C. & Co.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° Anthanthron (I. G. Farbenind., D.R.P. 495367; *Frdl.* 16, 1414); bei Anwendung von ca. 88%iger Schwefelsäure oder bei ca. 2-stdg. Kochen mit Zinkchlorid in Eisessig bildet sich [Benzo-1'.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3')

(Syst. Nr. 1306) (C. & Co., D.R.P. 452063; *Frđl.* 15, 719). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei -20° entsteht ein bei 265° schmelzendes Nitroderivat (C. & Co., D.R.P. 452063).

x-Brom-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') $C_{22}H_{18}O_4Br = HO_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6Br \cdot CO_2H$. B. Durch Bromieren von Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') in Eisessig (CASSELLA



& Co., D.R.P. 452063; *Frđl.* 15, 719). — Gelbe Krystalle (aus Trichlorbenzol). Schmilzt oberhalb 300° . Löst sich in 80%iger Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit ca. 88%iger Schwefelsäure unterhalb 60° x-Brom-[benzo-1'.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3') (Syst. Nr. 1306).

4.4'-Dibrom-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') $C_{22}H_{18}O_4Br_2$, Formel I (X = Br). B. Beim Eintragen von diazotierter 5-Brom-8-amino-naphthoesäure-(1) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; C. 1927 II, 742; *Frđl.* 15, 302). — Schmilzt (nach Reinigung durch Lösen in heißem Alkohol und Fällen mit Wasser) oberhalb 300° (C. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 4.10-Dibrom-anthanthron (E II 7, 784) (I. G. Farbenind., D.R.P. 485961; *Frđl.* 16, 1422; CORBELLINI, BARBARO, *Giorn. Chim. ind. appl.* 15, 335; C. 1933 II, 2819).

x-Dibrom-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') $C_{22}H_{18}O_4Br_2 = C_{20}H_{10}Br_2(CO_2H)_2$. B. Durch Einw. von überschüssigem Brom auf Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') in kaltem Eisessig (CASSELLA & Co., D.R.P. 452063; *Frđl.* 15, 719). — Orangefarben. Schmilzt oberhalb 300° . Löst sich in 80%iger Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Gibt beim Behandeln mit 88%iger Schwefelsäure unterhalb 60° x-Dibrom-[benzo-1'.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3') (Syst. Nr. 1306).

3. Dinaphthyl-(2.2')-dicarbonsäure-(3.3') $C_{22}H_{14}O_4$, Formel II (X = H). B. Beim Eintragen von diazotierter 3-Amino-naphthoesäure-(2) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; C. 1927 II, 742; *Frđl.* 15, 300). — F: $290-292^{\circ}$. In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8').

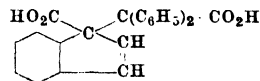
Diäthylester $C_{26}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Eintragen von diazotiertem 3-Amino-naphthoesäure-(2)-äthylester in eine ammoniakalische Lösung von Kupfer(II)-sulfat und Eisen(II)-sulfat bei gewöhnlicher Temperatur (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; C. 1927 II, 742; *Frđl.* 15, 300). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 171° .

1.1'-Dichlor-dinaphthyl-(2.2')-dicarbonsäure-(3.3') $C_{22}H_{12}O_4Cl_2$, Formel II (X = Cl). B. Durch Eintragen von diazotierter 4-Chlor-3-amino-naphthoesäure-(2) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; C. 1927 II, 742; *Frđl.* 15, 300). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198° .

2. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{18}O_4$.

1. 1.1.4-Triphenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(2.3), Diphenylmethylenbenzyliden-bernsteinsäure, Triphenylfulgensäure $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$ (H 968). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform und in geschmolzener Chloressigsäure und Dichloressigsäure: STOBBE, DIETZEL, B. 55, 3578.

2. 3-[α -Carboxy-benzhydryl]-inden-carbonsäure-(3), 3-[Diphenyl-carboxy-methyl]-inden-carbonsäure-(3) $C_{24}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Natriumpulver auf 3-Diphenylmethylen-inden in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 62). — Krystalle (aus Chloroform). F: 177° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Methanol und Benzol.



3. 1.2-Di- β -naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α,α' -Di- β -naphthyl-bernsteinsäure $C_{24}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot C_{10}H_7$.

Dinitril, 1.2-Di- β -naphthyl-1.2-dicyan-äthan $C_{24}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot C_{10}H_7$. B. Durch Einw. von Jod auf das Kaliumsalz des Oxymethylen- β -naphthyl-acetonitrils in Methanol (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, A. 436, 86). — Prismen (aus Eisessig). F: $246-249^{\circ}$.

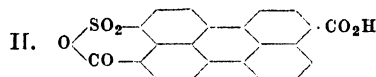
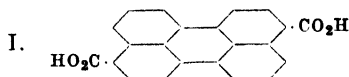
3. Dicarbonsäuren $C_{25}H_{20}O_4$.

1- α -Naphthyl-3- β -naphthyl-propan-dicarbonsäure-(2,2), [α -Naphthyl-methyl]- $[\beta$ -naphthylmethyl]-malonsäure $C_{25}H_{20}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$.

Diäthylester $C_{25}H_{28}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β -[α -Naphthyl]-isobornsteinsäure-diäthylesters und β -Naphthylmethylbromid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 302). — Zähes gelbes Öl. $Kp_{0,5}$: 255—260°. — Geht bei der Verseifung und Destillation der entstandenen öligen Säure im Hochvakuum in [α -Naphthyl-methyl]- $[\beta$ -naphthyl-methyl]-essigsäure über.

14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.1. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{12}O_4$.

Perylen-dicarbonsäure-(3,9) $C_{22}H_{12}O_4$, Formel I. *B.* Durch Erhitzen von 3,9-Dicyan-perylen mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 200° bis 210° (PONGRATZ, *M.* 48, 587, 641). — Orangefarbene mikroskopische Nadeln (aus viel Nitrobenzol). Sintert bei ca. 360° unter Dunkelfärbung. Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, siedendem Anilin (mit gelber Farbe) und in heißem Chinolin (mit gelbbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluoreszenz), sehr schwer löslich oder unlöslich in siedendem Xylol und in kalten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und orangeroter Fluoreszenz; beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad erhält man das Anhydrid der Perylen-dicarbonsäure-(3,9)-sulfonsäure-(4) (Formel II; Syst. Nr. 2895) (P., *M.* 48, 640, 642).

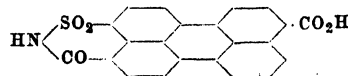


Eine Verbindung, in der Perylen-dicarbonsäure-(3,9) (s. o.) oder Perylen-dicarbonsäure-(3,10) (E I 422) vorliegt, entsteht aus Perylen-tetracarbonsäure-(3,4,9,10) beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit 12%iger Kalilauge auf 200—210° oder mit Wasser auf 250°, sowie wahrscheinlich beim Erhitzen von Perylen-tetracarbonsäure-(3,4,9,10)-monimid (Syst. Nr. 3369) mit 2%iger Kalilauge auf 250° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486491; *Frdl.* 16, 1395). — Braunrotes Pulver. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz. — Liefert beim Erhitzen mit 15%igem Ammoniak auf 250—260° im Autoklaven Perylen. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

Perylen-dicarbonsäure-(3,9)-diäthylester $C_{26}H_{20}O_4 = C_{20}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen des Silbersalzes der Perylen-dicarbonsäure-(3,9) mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (PONGRATZ, *M.* 48, 588). — Goldgelbe Blättchen (aus Xylol). *F*: 264—265° (P.). Ziemlich schwer löslich in heißem Xylol, Toluol und Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, leicht in siedendem Nitrobenzol und Anilin (P.). Absorptionsspektrum einer Lösung in Benzol: DADIEU, *Ph. Ch.* 135, 352, 354. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und Fluoreszenz (P.).

Perylen-dicarbonsäure-(3,9)-dichlorid $C_{22}H_{10}O_2Cl_2 = C_{20}H_{10}(COCl)_2$. *B.* Bei 1/2-stdg. Erhitzen von Perylen-dicarbonsäure-(3,9) mit PCl_5 in Nitrobenzol auf 150° oder mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (PONGRATZ, *M.* 52, 9). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol unter Zusatz von PCl_5 oder aus Benzoylchlorid). Löslich in Benzol, Toluol und Xylol mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz, in Nitrobenzol mit orangeroter Farbe und olivgrüner Fluoreszenz.

Perylen-dicarbonsäure-(3,9)-dinitril, 3,9-Dicyan-perylen $C_{22}H_{10}N_2 = C_{20}H_{10}(CN)_2$. *B.* Durch Kochen von 3,9-Dibrom-perylen mit Kupfer(I)-cyanid in Benzol oder durch Erhitzen von 3,9-Dichlor-perylen mit Kupfer(I)-cyanid auf 300° (PONGRATZ, *M.* 48, 586, 587). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Färbt sich beim Erhitzen dunkler; schmilzt nicht bis 360° (P.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 3156,0 kcal/Mol (P., GRIENGL, *M.* 53/54, 261). Schwer löslich in Xylol, Eisessig und Alkohol mit grüner Fluoreszenz, löslich in Nitrobenzol mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und schwacher braunroter Fluoreszenz (P., *M.* 48, 587). Absorptionsspektrum in Benzol: DADIEU, *Ph. Ch.* 135, 350; ZINKE, Mitarb., *M.* 50, 83. — Liefert bei mehrstündigem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad das Imid der Perylen-dicarbonsäure-(3,9)-sulfonsäure-(4) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4330) (P., *M.* 48, 641; vgl. Z., Mitarb., *M.* 50, 81 Anm. 7).



2. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{16}O_4$.

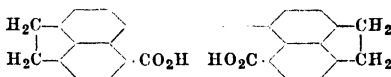
α,β -Di- β -naphthyl- α,β -dicyan-äthylen $C_{24}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(CN) : C(CN) \cdot C_{10}H_7$. B. Durch Einw. von je 2 Mol äther. Jodlösung und Natriummethylat-Lösung auf β -Naphthylacetonitril in eiskaltem Methanol (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, A. 486, 87). Bei der Einw. von Jod auf Oxymethylen- β -naphthyl-acetonitril in warmer wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (W., R.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform und Benzol.

15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_4$.**1. Dicarbonsäuren $C_{26}H_{18}O_4$.**

1. **Quaterphenyl-dicarbonsäure - (4.4''), Benzerythrendicarbonsäure**
 $C_{26}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Tetranitro - benzerythren - dicarbonsäure - dinitril, Tetranitro - dicyan - benzerythren
 $C_{26}H_{15}O_8N_6 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ (E I 423). Ist als nicht rein erhaltenes 3.3'-Dinitro-4.4'-dicyan-diphenyl $C_{14}H_6O_4N_4$ erkannt worden (HODGSON, HOLT, Soc. 1934, 1431).

2. **Diacenaphthenyl - (5.5') - dicarbonsäure - (6.6')** $C_{26}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Eintragen einer Diazolösung aus 6-Amino-acenaphthen-carbonsäure - (5) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung (I. G. Farbenind., D. R. P. 485787; *Frdl.* 16, 1416). — Braunes Pulver. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 3.4;9.10-Diäthylen-anthanthron (E II 7, 795).

**2. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{22}O_4$.**

Tetraphenylbernsteinsäure-dinitril, 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-dicyan-äthan $C_{28}H_{20}N_2 = NC \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$ (H 970; E I 423). B. Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von β,β -Dinitro- α,α -diphenyl-äthylen bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol oder Äther (KÖHLER, DRAKE, *Am. Soc.* 45, 1282, 1288). — F: 215° (K., D.). Färbt sich bei etwa 3000 kg/cm² Druck gelb (LÖWENBEIN, SCHMIDT, B. 60, 1856). Auch beim Erhitzen auf 150° tritt merkliche Färbung auf; die Lösung in Naphthalin färbt sich bei ca. 150° intensiv rosa und wird beim Abkühlen wieder farblos (BLICKE, *Am. Soc.* 47, 1477; vgl. L., B. 58, 606).

3. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{26}O_4$.

1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-dicarbonsäure - (1.4), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-adipinsäure $C_{30}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ (E I 423). B. Neben überwiegenden Mengen γ -Methyl- α,α,γ -triphenyl-n-valeriansäure bei aufeinanderfolgender Einw. von α -Phenyl-isopropylkalium und Kohlendioxyd auf α,α -Diphenyl-äthylen in Äther (ZIEGLER, BÄHR, B. 61, 261). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — F: 290° (Zers.) (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 14). Sehr schwer löslich in Methanol (Z., BÄHR).

1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-bis-thiocarbonsäure-(1.4)-bis-äthylamid $C_{34}H_{36}N_2S_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Äthylsenföhl auf 1.4-Dinitratium-1.1.4.4-tetraphenyl-butan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 13). — Rhomboeder (aus Cumol). F: 223°. Schwer löslich in Xylol, leichter in heißem Pyridin. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 160° $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-adipinsäure.

16. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_4$.**1. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{20}O_4$.**

1. **9.10-Diphenyl-dihydroanthracen-dicarbonsäure - (9.10)** $C_{28}H_{20}O_4 =$
 $\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ & \diagdown & / \\ HO_2C & -C- & C- \\ & / & \diagdown \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{matrix}$ B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-addukt des 9.10-Diphenyl-anthracens oder auf die entsprechende Lithium-Verbindung in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 148, 156—158, 178, 179). — Krystalle (aus Eisessig). F: 299° (Zers.), 282° (Zers.) bzw. 277° (Zers.)¹⁾.

¹⁾ Zur Deutung der verschiedenen schmelzenden Formen als Stereoisomere vgl. a. CAMPBELL, *Mitarb., Soc.* 1938, 404.

9.10-Diphenyl-dihydroanthracen-dicarbonsäure-(9.10)-dimethylester $C_{30}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_{14}H_8(CO_2CH_3)_2$. Blättchen oder Tafeln (aus Benzin oder Propylalkohol), benzolhaltige (?) Krystalle (aus Benzol). F: 201—202°; die aus Benzol erhaltenen Krystalle sintern etwas bei 96° und verändern sich bis zum Schmelzpunkt nicht weiter (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 157, 158).

2. Diphenyl-diphenylen-bernsteinsäure $C_{28}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ (H 970).

H 970, Z. 8 v. u. statt „bei gewöhnlicher Temperatur“ lies „in der Wärme“.

2. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{24}O_4$.

1.1.4.4 - Tetraphenyl - buten - (2) - dicarbonsäure - (1.4) $C_{30}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenyl-buten-(2) (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 102, 105) und auf 1.4-Dikalium-1.1.4.4-tetraphenyl-buten-(2) (WITTIG, v. LUPIN, B. 61, 1632) in Äther. — Tafeln (aus Anisol oder Eisessig). F: 262° (unter schwacher Zersetzung) (SCH., B.), 260—261° (W., v. L.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Dioxan, unlöslich in Essigester, Benzin, Benzol, Xylol, Chloroform und Äthylbromid (SCH., B.).

Dimethylester $C_{32}H_{28}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 148—148,5° (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 102).

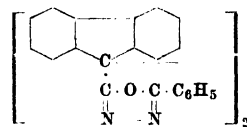
17. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{18}O_4$.

Difluorenyl - (9.9') - dicarbonsäure - (9.9'), $\alpha.\alpha ; \alpha' . \alpha' -$ Bis - diphenylen-bernsteinsäure $C_{28}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(CO_2H) \cdot (HO_2C)C \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$. B. Bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium oder Lithium und Kohlendioxyd auf Difluorenyliden (E II 5, 699) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 63). — Krystalle (aus Eisessig + Benzol). F: 240° (unter Zersetzung und Rotfärbung). — Gibt beim Behandeln mit Diazomethan in Äther den Dimethylester (s. u.), bei 8-tägigem Aufbewahren mit methylalkoholischer Schwefelsäure Fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (SCH., B., A. 463, 195, 196).

Dimethylester $C_{30}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_{13}H_8 \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 424). B. Aus Difluorenyl-(9.9')-dicarbonsäure-(9.9') und Diazomethan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 195). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 234°. Die Lösung in siedendem Naphthalin ist rotviolett und wird beim Abkühlen wieder farblos. — Wird bei 1-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phenol nur teilweise verseift.

Verbindung $C_{58}H_{40}O_4N_6 = [H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_{13}H_8 \cdot C_{13}H_8 \cdot CO \cdot NH -]_2$ (?). B. Beim Erwärmen von 9.9'-Bis-[5-phenyl-1.3.4-oxdiazolyl-(2)]-difluorenyl-(9.9') (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4707) mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ASPELUND, Acta Acad. Abo. 5, Nr. 1, S. 71; C. 1929 I, 2415). — Krystalle (aus Eisessig + Äther). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° Hydrazin und eine nicht rein erhaltene Säure.

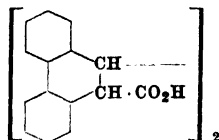


2. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{22}O_4$.

1. 9.10.9'.10' - Tetrahydro-dianthryl - (9.9') - dicarbonsäure - (10.10') $C_{30}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot HC \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot HC \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. B. Neben Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) durch Umsetzung von 10 g Anthracen mit Natrium in 750 cm³ Äther, Schütteln des 9.10-Dinatrium-dihydroanthracen enthaltenden Reaktionsgemisches mit einer Suspension von 10 g Anthracen in Benzol und nachfolgende Behandlung mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 145). — Mikroskopische Prismen (aus Dioxan + Wasser). Schmilzt nicht bis 370°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Dimethylester $C_{32}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_{14}H_{10} \cdot C_{14}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — B. Aus der Säure und Diazomethan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 145). — Krystalle (aus Isoamylalkohol + Propylalkohol). F: 267°.

2. **9.10.9'.10'-Tetrahydro-diphenanthryl-(9.9')-dicarbonsäure-(10.10')** $C_{26}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel. Eine von SCHLENK, BERGMANN (A. 463, 88; vgl. a. ZIEGLER, BÄHR, B. 61, 261) so formulierte Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von JEANES, ADAMS (Am. Soc. 59 [1937], 2609) als Fluoren-carbonsäure-(9) (S. 481) erkannt worden.



3. Dicarbonsäuren $C_{32}H_{26}O_4$.

1.1-Diphenyl-2.2-distyryl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α,α -Diphenyl- α',α' -distyryl-bernsteinsäure $C_{32}H_{26}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2C(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-addukt des 1.5-Diphenyl-3-diphenylmethylen-pentadiens-(1.4) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 68). — Krystallpulver. F: 215° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich leicht beim Erwärmen.

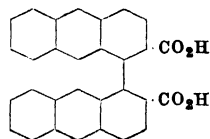
18. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_4$.

1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2) $C_{32}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot C:CH \cdot C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-addukt des 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzols in Äther (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 97). — Krystalle (aus Methanol). F: 230° (Zers.). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes regeneriert leicht 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol.

19. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{18}O_4$.

Dianthranyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2'), 1.1'-Bianthranyl-2.2'-dicarbonsäure $C_{30}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Dianthrachinonyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2') mit Zinkstaub und 24%igem Ammoniak in Stickstoffatmosphäre (SCHOLL, TÄNZER, A. 483, 175). — Hell grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig) oder Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 298° (unter geringer Zersetzung) bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Benzol und Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig grüner, beim Aufbewahren in Grauschwarz, beim Erwärmen in Dunkelviolet übergehender Farbe. — Geht beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 180—190°, in geringerem Umfang auch bei langsamem Erhitzen auf 275° oder beim Schmelzen mit Zinkchlorid bei 180° bis 210°, in amphi-Isopyranthron (E II 7, 806) über. Wird durch konz. Schwefelsäure leicht sulfuriert.



Diäthylester $C_{34}H_{28}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{14}H_8 \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Dichlorid und siedendem absolutem Alkohol (SCHOLL, TÄNZER, A. 483, 176). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 187°; F: 201—203° (unkorr.; Zers.).

Dichlorid $C_{30}H_{16}O_2Cl_2 = [-C_{14}H_8 \cdot COCl]_2$. B. Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid oder mit PCl_5 in Benzol oder Nitrobenzol (SCHOLL, TÄNZER, A. 483, 176, 177). — Braungelbe Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich von 215° an unter Gasentwicklung. — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol amphi-Isopyranthron.

Diamid $C_{30}H_{20}O_2N_2 = [-C_{14}H_8 \cdot CO \cdot NH_2]_2$. B. Aus dem Dichlorid und Ammoniak in Benzol + Alkohol (SCHOLL, TÄNZER, A. 483, 176). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig).

2. Dicarbonsäuren $C_{36}H_{30}O_4$.

1.9-Diphenyl-5-[diphenyl-carboxy-methyl]-nonatetraen-(1.3.6.8)-carbonsäure-(5), α,α -Diphenyl- α',α' -bis-[δ -phenyl- α,γ -butadienyl]-bernsteinsäure $C_{36}H_{30}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH)_2C(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Natrium auf 1.9-Diphenyl-5-diphenylmethylen-nonatetraen-(1.3.6.8) in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, A. 463, 69). — Gelbliches Pulver (aus Methanol). F: 127° (unter teilweiser Zersetzung).

20. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-50}O_4$.

4.4'-Bis-[α -chlor-benzhydryl]-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{47}H_{42}O_4Cl_2 = [(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit etwas Acetylchlorid versetzte Lösung von 4.4'-Bis-[α -oxy-benzhydryl]-dibenzylmalonsäure-diäthylester (WITTIG, LEO, *B.* 62, 1409). — Amorph. — Geht an feuchter Luft wieder in die Ausgangsverbindung über. Bei mehrtägigem Schütteln mit Kupferpulver in reinem Benzol in Stickstoffatmosphäre erhält man eine braungelbe Lösung des Diradikals $C_{47}H_{42}O_4 = [(C_6H_5)_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, die sich beim Einleiten von Sauerstoff allmählich hellgelb färbt.

21. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-54}O_4$.

1.2-Diphenyl-1.2-bis-[9-carboxy-fluorenyl-(9)]-äthan, β,β' -Diphenyl- $\alpha,\alpha';\alpha',\alpha'$ -bis-diphenylen-adipinsäure $C_{42}H_{30}O_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CO_2H) \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf eine äther. Suspension von 1.2-Diphenyl-1.2-bis-[9-natriumfluorenyl-(9)]-äthan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 64). — Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 240°.

22. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-60}O_4$.

1.1.4.4-Tetrakis-p-diphenyl-*butan*-dicarbonsäure-(1.4), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrakis-p-diphenyl-adipinsäure $C_{54}H_{42}O_4 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetrakis-p-diphenyl-*butan* in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 43). — Krystalle (aus Aceton + Wasser). Schmilzt nicht bis 300°.

[OSTERTAG]

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.1. Tricarbonsäuren $C_4H_6O_6$.

Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_4H_6O_6 = HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$. *trans*-

Form (H 971). *B.* Beim Erhitzen von rechtsdrehender oder inaktiver *trans*-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) auf 200° (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1817, 1825). — Krystalle (aus Salzsäure). — *F.*: 220°. — Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 180—190° nicht verändert.

2. Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$.

1. Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.1.2) $C_7H_8O_6 = \begin{array}{c} H_2C-C(CO_2H)_2 \\ | \\ H_2C-CH \cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Das Bariumsalz entsteht bei der Einw. von heißer konzentrierter Barytlauge auf 1-Cyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (FUSON, KAO, *Am. Soc.* 51, 1539). — Die beim Behandeln des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhaltene freie Säure liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure auf 190° *trans*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2).

1-Cyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester $C_{11}H_{15}O_4N = \begin{array}{c} H_2C-C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C-CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$.

B. Beim Kochen von höherschmelzendem α,α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester (E II 2, 578) mit überschüssigem Kaliumcyanid oder besser Natriumcyanid in absol. Alkohol (FUSON, KAO, *Am. Soc.* 51, 1538). — *Kp.*: 152—154°. *D*²⁰: 1,1103. *n*_D²⁰: 1,4519.

2. Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_7H_8O_6 = H_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH(CO_2H) \\ CH(CO_2H) \end{array} \diagup CH \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende racemische Form (*cis-cis-trans*-Form) (E I 426). *B.* Aus festem Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-tetramethylester (S. 723) beim Aufbewahren mit

methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Tetracarbonsäure auf 150° (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2397). Neben überwiegenden Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei gleicher Behandlung von flüssigem Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-tetramethylester (I., P., *Soc.* 127, 2398). Ein Gemisch von höher- und niedrigerschmelzender Form entsteht auch beim Kochen von Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-tetraäthylester oder 1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit Salzsäure (I., P., *Soc.* 127, 2390, 2396, 2397). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 171—172°. — Versuche zur Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten über das Brucin- bzw. Chininsalz: I., P.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure mit Chinin in alkoh. Lösung (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2393, 2398). — Nicht optisch-rein erhalten. F: 155—160°. $[\alpha]_D^{25}$: +31,3° (Wasser; c = 0,7). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_8O_6 + C_2H_6O$.

c) Niedrigerschmelzende meso-Form (cis-cis-cis- oder cis-trans-cis-Form) (E I 426). *B.* s. unter a). Entsteht ferner bei der Hydrolyse von 1-Acetyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester oder 1-Benzoyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit siedender alkoholischer Kalilauge (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2397). — F: 144—145°.

3. 3-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2) $C_7H_8O_6 = CH_3 \cdot HC \begin{matrix} \nearrow C(CO_2H)_2 \\ \searrow CH \cdot CO_2H \end{matrix}$

Triäthylester $C_{15}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_3H_7(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ (H 973). *B.* Bei der Einw. von Natriummalonester auf α, β -Dibrom-buttersäure-äthylester in Alkohol (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3352). — Liefert bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure 3'-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1'.2') (S. 516) und 3'-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1'.2') (S. 517).

3. Tricarbonsäuren $C_8H_{10}O_6$.

1. Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_8H_{10}O_6 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(CO_2H) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$

a) Bei 169—170° schmelzende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3), meso-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (cis-cis-cis- oder cis-trans-cis-Form). *B.* Beim Erhitzen der Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° mit Acetanhydrid im Rohr auf 150° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1399). Im Gemisch mit Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° bei der Hydrolyse von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetramethylester oder 1-Cyan-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-trimethylester mit siedender konzentrierter Salzsäure (BERNTON, ING, P., *Soc.* 125, 1497, 1499). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 169—170° (P., R.). — Ist in Wasser oder Salzsäure leichter löslich als das Stereoisomere (P., R.).

b) Racemische, bei 184—185° schmelzende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3), dl-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (trans-cis-cis-Form). *B.* Durch Hydrolyse von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetramethylester oder -tetraäthylester mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1397; BERNTON, ING, P., *Soc.* 125, 1497). Durch Hydrolyse von 1-Acetyl- und 1-Benzoyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester mit kalter methylalkoholischer Kalilauge (B., I., P., *Soc.* 125, 1498). Weitere Bildungen s. a. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 184—185° (P., R.). Löslich in Äther, leicht löslich in Aceton (B., I., P., *Soc.* 125, 1496); leicht löslich in Wasser; löslich in Salzsäure (P., R.). — Läßt sich über das Brucinsalz in die optisch-aktiven Komponenten spalten (P., R.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 150° Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 169—170° (P., R.).

Triamid $C_8H_{13}O_3N_3 = C_5H_7(CO \cdot NH_2)_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° mit Thionylchlorid und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit konz. Ammoniak (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1497). — Nadeln (aus Wasser). F: 274°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

c) Rechtsdrehende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (trans-cis-cis-Form). *B.* Durch Spaltung von Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° mit Hilfe von Brucin in Wasser; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form krystallisiert aus, das der linksdrehenden Form bleibt in Lösung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1398). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 125—126°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in konz. Salzsäure. $[\alpha]_D^{25}$: +72,4° (Wasser; c = 1). — Brucinsalz $3C_{25}H_{26}O_4N_2 + C_8H_{10}O_6$. $[\alpha]_D^{25}$: -20,9° (Wasser; c = 2).

d) Linksdrehende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (trans-cis-cis-Form). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Wurde nicht optisch rein erhalten. $[\alpha]_D^{25}$: -65,4° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1399).

2. **Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4)** $C_8H_{10}O_6 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC - CH_2 \\ HO_2C \cdot HC - CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$.

Niedrigerschmelzende Form, „trans-Form“ (H 973; E I 426). *B.* Durch Kochen von Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.1.3.3.4)-pentaäthylester (S. 736) mit Salzsäure, Eindampfen im Vakuum und kurzes Erhitzen auf 180—200° (LENNON, PERKIN, *Soc.* 1928, 1520, 1525). — F: 127—130°.

3. **1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-essigsäure-(1)** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C \cdot HC \begin{matrix} C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) Höhererschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten beim Behandeln von Äthan- α,α -bis-essigsäureäthylester- α -bromessigsäure (E II 2, 688) mit konz. Kalilauge in alkoh. Lösung bei 150° (FARMER, *Soc.* 123, 3337). — Krystallpulver (aus Eisessig + Chloroform). F: 216°. Sehr leicht löslich in Wasser.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höhererschmelzenden Form. — Blättchen (aus wenig Wasser + konz. Salzsäure). F: 194° (unter Wasserabgabe) (FARMER, *Soc.* 123, 3338).

4. **2.2-Dimethyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)** $C_8H_{10}O_6 = (CH_3)_2C \begin{matrix} C(CO_2H)_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

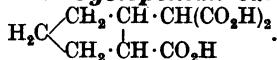
2.2-Dimethyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_8H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C \begin{matrix} C(CN) \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CN \end{matrix}$.

B. Aus dem Amid (s. u.) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1320). Bei 1-stdg. Kochen von 3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 2 Mol 5%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (B., G., K.). — Blättchen (aus Wasser). F: 168—169°. Fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180—200° 1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan, Caronimid (Syst. Nr. 3202) und geringe Mengen anderer Produkte.

Amid $C_8H_9ON_3 = (CH_3)_2C_3H(CN)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1320). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 163,5°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Schwefelsäure unter Eiskühlung 2.2-Dimethyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1). Bei 3—4-stdg. Kochen mit wäbr. Kalilauge und folgendem Ansäuern entsteht γ,γ -Dimethyl-butyrolacton- α,β -dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

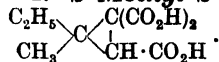
4. Tricarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$.

1. **Cyclopentan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2)** $C_9H_{12}O_6 =$

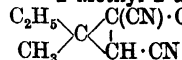


Cyclopentan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(2)-diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_5H_8 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cyclopentan-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung (SIRCAR, *Soc.* 1927, 1255). — Kp₁₇: 185—186°. — Gibt bei 18-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2).

2. **2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)** $C_9H_{12}O_6 =$



2-Methyl-2-äthyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid $C_9H_{11}ON_3 =$



B. Bei kurzem Kochen von 3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid mit 10%iger Kalilauge (SIRCAR, *Soc.* 1927, 1258). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128°. — Gibt beim Kochen mit wäbr. Kalilauge und folgenden Ansäuern

γ -Methyl- γ -äthyl-butyrolacton- α,β -dicarbonsäure $(C_2H_5)(CH_3)C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ (Syst. Nr. 2621).

5. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(1), 1-Carboxy-cyclohexyl-malonsäure $C_{10}H_{14}O_6 = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonamidsäure-(1), 1-Carboxy- α -aminoformyl-cyclohexyl-essigsäure $C_{10}H_{16}O_6N = C_6H_{10}(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Cyclohexan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3367) mit 50%iger Kalilauge (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1836). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 126° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3202).

Cyclohexan-carbonsäureamid-(1)-cyanessigsäure-(1), 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_6H_{10}(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1) beim Ansäuern der wäbr. Lösung des Natriumsalzes mit verd. Salzsäure (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1835). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 90°. — Zersetzt sich bei 100°. Liefert bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 72—74° das Ammoniumsalz der Cyclohexan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1) und das Imid der 1-Carboxy- α -aminoformyl-cyclohexylessigsäure (Syst. Nr. 3367). Bei 4-stdg. Erwärmen auf 80—84° erhält man Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) und deren Amid, 1-Cyan-cyclohexylacetonitril und Cyclohexan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid. Die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Behandeln von 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure mit Eisessig. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{13}O_3N_2$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 105—108°.

1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1), 1, α -Dicyan-cyclohexylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_{10}(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eindampfen einer Lösung von 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1)-äthylester in 1,1 Mol wäbrig-alkoholischer Natronlauge, neben 1-Cyan-cyclohexylacetonitril (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1835). — Die wäbr. Lösung des Natriumsalzes gibt beim Ansäuern mit 5*n*-Salzsäure 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Acetylchlorid entsteht Cyclohexan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3367). — Natriumsalz $NaC_{10}H_{11}O_2N_2$. Blättchen. *F.*: 149°. Löslich in Wasser und Alkohol. Reagiert neutral gegen Lackmus. — Silbersalz $AgC_{10}H_{11}O_2N_2$. Mikrokristallin.

1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_{10}(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril mit Natriumcyanessigester in absol. Alkohol, anfangs unter Kühlung (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* 125, 1834). Beim Kochen des Silbersalzes der 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1) mit überschüssigem Äthyljodid in Äther (D., H., Th.). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 54°. *Kp*₂₂: 210° bis 212°. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1). Beim Eindampfen der Lösung in wäbrig-alkoholischer Natronlauge entstehen 1-Cyan-cyclohexylacetonitril und das Natriumsalz der 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1), je nach den Bedingungen in verschiedenem Mengenverhältnis.

2. Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2), 2-Carboxy-cyclohexyl-malonsäure $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Verseifung des Triäthylesters mit siedender konzentrierter Kalilauge (HELFER, *Helv.* 9, 817). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 143—144° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 190—200° trans-Hexahydrohomophthalsäure (S. 527).

Triäthylester $C_{16}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Natriummalonester in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (HELFER, *Helv.* 9, 816). — Öl. *Kp*₁₂: 181—183°.

3. 4-Methyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3), 6-Methyl-3-carboxy-cis-hexahydrophthalsäure $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H \\ H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Hydrierung von 6-Methyl-3-carboxy-cis- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 906). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). *F.*: 194—196°.

4. 1.2-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3), Camphotricarbonsäure $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C \cdot CH(CO_2H) \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende „trans“-Camphotricarbonsäure $\begin{smallmatrix} H_2C & \cdots & C(CH_3) & \cdots & CO \\ & \diagdown & \diagup & & \\ & CH_3 & C & CCl & SO \\ & \diagup & \diagdown & & \\ H_2C & \cdots & CH & \cdots & CHBr \end{smallmatrix}$ (H 974). *B.* Bei längerem Kochen von α -Brom- π -chlorosulfoxyd-campher (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 1572) mit Salpetersäure (D: 1.4) (BURGESS, LOWRY, *Soc.* 127, 282). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 194—195° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +34°; $[\alpha]_{578}^{20}$: +35°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +40° (Alkohol; $c = 2$).

b) Inaktive „trans“-Camphotricarbonsäure (H 974).

H 974, Z. 19 und 17 v. u. statt „Soc. 69“ lies „Soc. 71“.

Z. 18 v. u. statt „ $C_{12}H_{12}O_6$ “ lies „ $C_{10}H_{12}O_6$ “.

5. **2.2-Diäthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)** $C_{10}H_{14}O_6 =$
 $(C_2H_5)_2C \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{array}$

2.2-Diäthyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C \begin{array}{c} \diagup C(CN) \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CN \end{array}$

B. Aus dem Amid (s. u.) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1825). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 148°. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180° 1.1-Diäthyl-2.3-dicyan-cyclopropan.

Amid $C_{10}H_{13}ON_3 = (C_2H_5)_2C_3H(CN)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Bei kurzem Kochen von 3.3-Diäthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1825). — Prismen (aus Benzol). F: 123–124°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Schwefelsäure in der Kälte 2.2-Diäthyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1). Beim Kochen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge und folgenden Ansäuern erhält man γ,γ -Diäthyl-butyrolacton- α,β -dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

6. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$.

1. **Cycloheptan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(1)** $C_{11}H_{16}O_6 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \begin{array}{c} \diagup CH(CO_2H)_2 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup CH(CO_2H)_2 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$

1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_7H_{12}(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kondensation von Cycloheptanon-cyanhydrin (Syst. Nr. 1053) mit Natriumcyanessigester in absol. Alkohol, anfangs unter Kühlung (DICKENS, HORTON, THORPE, Soc. 125, 1834, 1839). — Öl. Kp_{13} : 201°. — Liefert beim Eindampfen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-dinitril und das Natriumsalz der 1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1), das leicht in Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-dinitril und Natriumdicarbonat zerfällt und beim Ansäuern mit verd. Salzsäure in Cycloheptan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3367) übergeht. Beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und nachfolgenden Kochen erhält man Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) und deren Imid (Syst. Nr. 3202).

2. **1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3)** $C_{11}H_{16}O_6 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. VOCKE, A. 497 [1932], 253; HAWORTH, Soc. 1932, 2718; RUZICKA, DE GRAAFF, MÜLLER, Helv. 15 [1932], 1301; R., Mitarb., Helv. 16 [1933], 170; R., WALDMANN, Helv. 16 [1933], 842; ARBUSOW, SCHAPSCHINSKAJA, B. 68 [1935], 437; RYDON, Soc. 1937, 258. — B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Abietinsäure (S. 424) mit einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salpetersäure, zuletzt bei Siedetemperatur (LEVY, B. 62, 2501; V., A. 497 [1932], 258) oder mit alkal. Permanganat-Lösung bei ca. 30° (R., MEYER, PFEIFFER, Helv. 8, 643; R., Mitarb., Helv. 14 [1931], 554). Neben anderen Verbindungen bei längerem Kochen von Dibromdihydroabietinsäure (S. 71) mit Salpetersäure (L.) und beim Erwärmen von α -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (Syst. Nr. 1161) mit Salpetersäure anfangs auf 80°, zum Schluß auf 130° (L., B. 62, 2504). — Krystalle (aus Wasser oder Aceton). F: 224–225° (Zers.) (L.), 224° (Zers.) (R., M., Pf.; V.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Essigester, schwer in der Kälte in Äther, Chloroform und Wasser (R., M., Pf.).

Trimethylester $C_{14}H_{22}O_6 = (CH_3)_2C_6H_7(CO_2 \cdot CH_3)_3$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (RUZICKA, MEYER, PFEIFFER, Helv. 8, 645). — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch (NIGGLI, BAUER). F: 75°.

3. **Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-[α -isobuttersäure]-(3), Carboxy-camphencamphersäure** $C_{11}H_{16}O_6 =$
 $\begin{array}{c} HO_2C \cdot HC \cdot CH(CO_2H) \\ H_2C \cdot \text{---} CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von trans-Camphen-carbonsäure-(7) (S. 67) mit Permanganat in Sodalösung (BREDT, J. pr. [2] 104, 17; 181 [1931], 137). — Krystalle (aus Wasser). F: 234–236° (Zers.) (BR., J. pr. [2] 104, 17). — $Ag_3C_{11}H_{18}O_6$ (BR., J. pr. [2] 104, 18).

7. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{18}O_6$.**1. 1-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(2.4)-[β -propionsäure]-(1)**

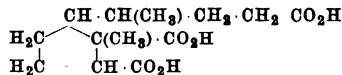
$C_{12}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array} C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown CH_3 \end{array}$. Diese Konstitution kommt der E I 427 beschriebenen Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ aus Selenen zu (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 6, 846).

Triäthylester $C_{18}H_{30}O_6 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2 C_6H_8(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Aufbewahren der Säure mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 6, 847). — Dickflüssiges Öl. $K_{P_{0,2}}$: 170°.

2. 1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) $C_{12}H_{18}O_6 = H_2C \begin{array}{c} \diagup CH_3 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ \diagdown CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \end{array} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, *Soc.* 1932, 2718; RUZICKA, DE GRAAFF, MÜLLER, *Helv.* 15 [1932], 1301. — B. Bei der Ozonspaltung von Abietinsäuremethylester (S. 430) in Eisessig (RUZICKA, MEYER, PFEIFFER, *Helv.* 8, 649). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Abietinsäure mit Salpetersäure (LEVY, *B.* 62, 2498, 2501). Neben 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) beim Erwärmen von α -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (Syst. Nr. 1161) mit Salpetersäure anfangs auf 80°, zuletzt auf 130° (L., *B.* 62, 2504). — Krystalle (aus Wasser oder Aceton). F: 214° (Zers.) (L.), 215° bis 216° (R., M., Pf.). — Das Silbersalz gibt mit Methyljodid einen nicht krystallisierenden Methyl ester (R., M., Pf.).

8. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_6$.

1. 1-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-[γ -valeriansäure]-(5) $C_{13}H_{20}O_6$, s. nebenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



2. 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[β -isobornstein-säure]-(3), „Hydrocampherylmalonsäure“ $C_{13}H_{20}O_6 = H_2C - C(CH_3)(CO_2H) - C(CH_3)_2 (H\ 975)$. B. Die Reduktion von „Campherylmalonsäure-ester“ durch Natriumamalgam in alkoh. Lösung (WINZER, *A.* 257, 302) wird am besten im Kohlendioxidstrom durchgeführt (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 745). Entsteht bei der elektrolitischen Reduktion von „Campherylmalonsäureester“ an einer Bleikathode in Alkohol + konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Hydrolyse mit Alkalilauge in einer Ausbeute von 85% (L., R.).

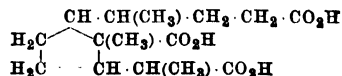
3. 2-Methyl-2-n-hexyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3) $C_{13}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot [CH_2]_5)(CH_3)C \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{array}$.

2-Methyl-2-n-hexyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3 \cdot [CH_2]_5)(CH_3)C \begin{array}{c} \diagup C(CN) \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CN \end{array}$. B. Durch Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1827). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180° 1-Methyl-1-n-hexyl-2.3-dicyan-cyclopropan. — Silbersalz $AgC_{13}H_{17}O_2N_2$. Bläßgelb.

Amid $C_{13}H_{19}ON_3 = (CH_3 \cdot [CH_2]_5)(CH_3)C \begin{array}{c} \diagup C(CN) \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown CH \cdot CN \end{array}$. B. Beim Kochen von 3-Methyl-3-n-hexyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit etwas über 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1827). — Nadeln (aus Benzol oder Methanol). F: 119°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Schwefelsäure in der Kälte 2-Methyl-2-n-hexyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1). Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge und folgenden Ansäuern entsteht γ -Methyl- γ -n-hexyl-butyrolacton- α,β -dicarbonsäure.

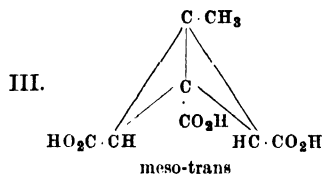
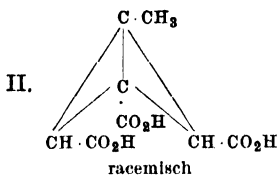
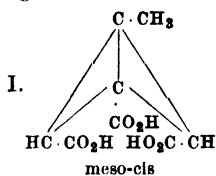
9. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{24}O_6$.

1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α -propionsäure]-(2)-[γ -valeriansäure]-(5) $C_{15}H_{24}O_6$, s. nebenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.1. Tricarbonsäuren $C_8H_8O_6$.3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_8H_8O_6 =$

$CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \swarrow CH(CO_2H) \\ \searrow CH(CO_2H) \end{array} C \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. a. INGOLD, *Soc.* 117, 603—610.

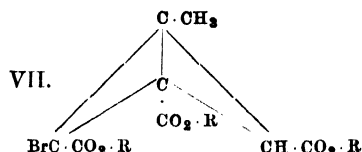
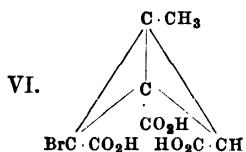
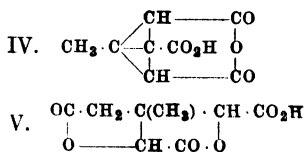


a) 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 154° , meso-cis-Form $C_8H_8O_6$, Formel I. B. Entsteht neben den beiden stereoisomeren Formen vom Schmelzpunkt 165° und 193° (Formel II und III) beim Behandeln von Äthan- α -essigsäure- α,α -bis-bromessigsäure-triäthylester mit konz. Kalilauge in alkoh. Lösung (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 599, 612). Zur Trennung der Isomeren säuert man die wäBr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure an, verreibt das getrocknete Säuregemisch mit Sand und führt nacheinander die 154° -Säure durch 6-stdg. Erhitzen auf 160° , die 165° -Säure durch 6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° in die Anhydride über, isoliert die Anhydride jeweils durch Extraktion mit Äther und zerlegt sie durch Kochen mit Wasser; die 193° -Säure bleibt unverändert und läßt sich durch Lösen in heißem Wasser und Füllen mit konz. Salzsäure isolieren (B., TH., *Soc.* 117, 613, 614). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 154° . Unlöslich in trockenem Äther oder Benzol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Acetylchlorid in das bei 103° schmelzende Anhydrid der Formel IV über. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 220° entsteht das Dilacton der α,α' -Dioxy- β -methyl- β -carboxymethyl-glutarsäure (Formel V) (Syst. Nr. 2896). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentabromid und Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol 2-Brom-meso-cis-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (s. u.) — Silbersalz $Ag_3C_8H_8O_6$. Niederschlag.

2-Brom-meso-cis-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_8H_7O_6Br$, Formel VI. B. Durch Kochen des Triäthylesters mit alkoh. Kalilauge (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 615). — Nadeln (aus Wasser). F: 171° . — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 2-Brom-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-anhydrid-(2.4) (entsprechend Formel IV).

2-Brom-meso-cis-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{14}H_{19}O_6Br = CH_3 \cdot C_2H_5Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. B. Aus 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 154° durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentabromid und 1 Mol Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 615). — Leicht bewegliches Öl. K_{p12} : 207° . — Wird durch Kochen mit Pyridin nicht verändert.

b) 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 165° , racemische Form $C_8H_8O_6$, Formel II. Bildung und Trennung von den Isomeren s. o. bei der 154° -Säure. — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 165° (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 614). Unlöslich in trockenem Äther oder Benzol. — Liefert beim Erhitzen



mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° das bei 121° schmelzende Anhydrid der Formel IV. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 220° entsteht das Dilacton der α,α' -Dioxy- β -methyl- β -carboxymethyl-glutarsäure (Formel V; Syst. Nr. 2896). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentabromid und 1 Mol Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol „racemischen“ 2-Brom-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (s. S. 709) (Formel VII). — Silbersalz $Ag_3C_8H_8O_6$. Niederschlag. — Calciumsalz. Unlöslich.

„Racemischer“ 2-Brom-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{14}H_{19}O_6Br$, Formel VII ($R = C_2H_5$). B. Aus 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 165° durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentabromid und 1 Mol Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BEESLEY, THORPE, Soc. 117, 616). — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Liefert beim Kochen mit Pyridin das Lacton des 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butanol-(2)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylesters-(1.2) (Syst. Nr. 2621).

c) 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 193° , meso-trans-Form $C_8H_8O_6$, Formel III. Bildung und Trennung von den Isomeren s. S. 708 bei der 154° -Säure. — Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). F: 193° (BEESLEY, THORPE, Soc. 117, 612). Kann in kleinen Mengen unzersetzt destilliert werden. Leichter löslich in Wasser als die beiden Stereoisomeren; unlöslich in trockenem Äther und in Benzol. — Läßt sich nicht in ein Anhydrid überführen. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 220° das gleiche Dilacton (Formel V) wie die beiden Stereoisomeren. Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentabromid und Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol Methyl-tricyclobutan-tricarbonsäure-triäthylester (S. 711). — Die mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung gibt beim Kochen mit Calciumchlorid einen Niederschlag, der beim Abkühlen der Lösung wieder verschwindet. — Silbersalz $Ag_3C_8H_8O_6$. Sandiges Pulver.

2. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_6$.

1. 4-Methyl-cyclohexen-(5)-tricarbonsäure-(1.2.3), 6-Methyl-3-carboxy-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} HC \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ HC \cdot CH(CH_3) \cdot \dot{C}H \cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. indessen FARMER, WARREN, Soc. 1929, 900. — B. Durch 1-stdg. Kochen von 4-Methyl-cyclohexen-(5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-anhydrid-(2.3) (Syst. Nr. 2620) mit Wasser (FARMER, WARREN, Soc. 1929, 906; DIELS, ALDER, A. 470, 91). — Prismen (F., W.), Krystalle (aus Wasser) (D., A.). Geht nach FARMER, WARREN bei 194° unter Schmelzen, nach DIELS, ALDER bei 198° ohne zu schmelzen in das Anhydrid über. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium 6-Methyl-3-carboxy-cis-hexahydrophthalsäure (F., W.).

2. [Cyclopropan - tricarbonsäure - (2.2.3)] - cyclopentan - spiran - (1.1'), 1.1-Tetramethylen-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3) $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 & & C(CO_2H)_2 \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \diagdown \\ H_2C \cdot CH_2 & & CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

[2.3-Dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2)]-cyclopentan-spiran-(1.1'), 2.3-Dicyan-1.1-tetramethylen-cyclopropan-carbonsäure-(2) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_4H_8 > \begin{matrix} C(CN) \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CN \end{matrix}$. B. Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1834). — Prismen (aus Wasser). F: $169-170^\circ$. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180° 2.3-Dicyan-1.1-tetramethylen-cyclopropan und andere Produkte.

Amid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_4H_8 > \begin{matrix} C(CN) \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH \cdot CN \end{matrix}$. B. Bei kurzem Kochen von 2.3-Dicyan-

1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1834; SIRCAR, Soc. 1927, 1258). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol); F: 150° (B., TH.). Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 126° (S.). — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 15%iger Kalilauge und folgenden Ansäuern γ - γ -Tetramethylen-butyrolacton- α , β -dicarbonsäure $\begin{matrix} H_2C-CH_2 & & CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \diagdown \\ H_2C-CH_2 & & O \text{-----} CO \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2621) (B., TH.; S.).

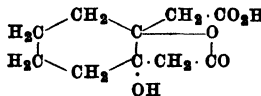
3. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_6$.

1. α -[1-Carboxy-cyclohexyl]-äthylen- α , β -dicarbonsäure, 1.1-Pentamethylen-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.2.3), α , α -Pentamethylen-aconitsäure $C_{11}H_{14}O_6 = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$.

Anhydrid $C_{11}H_{12}O_6 = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > \begin{matrix} C(CO_2H) \cdot CH \\ | \\ CO-O-CO \end{matrix}$ s. Syst. Nr. 2620.

2. Cyclohexen - (1) - essigsäure - (1) - malonsäure - (2), 2 - Carboxymethyl-

Δ^1 -cyclohexenylmalonsäure $C_{11}H_{14}O_6 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CO_2H)_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$. B. Durch Kochen des Triäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BAKER, Soc. 127, 988). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 210°. — Liefert beim Erhitzen auf 215° Cyclohexen-(1)-diessigsäure-(1.2); bei einigen Versuchen wurden daneben geringe Mengen von 2 ungesättigten Säuren (F: 147° und ca. 180°) erhalten (B., Soc. 127, 990 Anm.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung in der Kälte das Monolacton der Cyclohexandiol-(1.2)-diessigsäure-(1.2) (s. nebenstehende Formel) und geringe Mengen anderer Produkte (B., Soc. 127, 989). Geht beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in das Lacton der Cyclohexanol-(1)-diessigsäure-(1.2) (Syst. Nr. 2619) über (B., Soc. 127, 989, 1682).

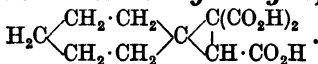


Triäthylester, 2-Carbäthoxymethyl- Δ^1 -cyclohexenylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_9 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. Durch Kondensation von 2-Brom-cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung (BAKER, Soc. 127, 988). — Ziemlich viscoses Öl. Kp₁₀: 210°. — Bei der Ozonisierung und Zersetzung des erhaltenen Ozonids mit Wasser konnte nur eine geringe Menge des Monolactons der Cyclohexandiol-(1.2)-diessigsäure-(1.2) isoliert werden (B., Soc. 127, 986, 989). Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entsteht das Lacton der Cyclohexanol-(1)-diessigsäure-(1.2) (B., Soc. 127, 989, 1682).

3. Cyclohexen - (4) - dicarbonsäure - (1.2) - [β -propionsäure] - (4) $C_{11}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$

$\begin{array}{c} HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$. B. Aus 4- $[\delta$ -Methyl- γ -pentenyl]- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure-

anhydrid (Syst. Nr. 2478) durch Ozonspaltung in Chloroform und kurzes Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxyd (DIELS, ALDER, A. 470, 84). — Sirup. — Bleisalz $Pb_3(C_{11}H_{11}O_6)_2$. Körnige Masse.

4. [Cyclopropan - tricarbonsäure - (2.2.3)] - cyclohexan - spiran - (1.1'), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3) $C_{11}H_{14}O_6 =$ 

[2.3-Dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2)]-cyclohexan-spiran-(1.1'), 2.3-Dicyan-1.1-pentamethylen-cyclopropan-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_{10} > \begin{array}{c} C(CN) \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CN \end{array}$. B. Beim

Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, GOUGH, KON, Soc. 119, 1325). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.3-Dicyan-1.1-pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 2 Mol alkoh. Kalilauge (B., G., K.). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 159°. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180—200° 2.3-Dicyan-1.1-pentamethylen-cyclopropan.

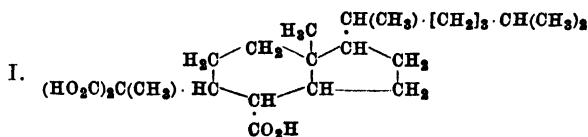
Amid $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_{10} > \begin{array}{c} C(CN) \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH \cdot CN \end{array}$. B. Bei kurzem Kochen von 2.3-Dicyan-

1.1-pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, Soc. 119, 1324). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 141°. — Liefert bei 4-stdg. Kochen mit 15%iger Kalilauge und folgenden Ansäuern γ,γ -Pentamethylen-

butyrolacton- α,β -dicarbonsäure $H_2C > \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ O \quad \quad CO \end{array}$ (Syst. Nr. 2621).

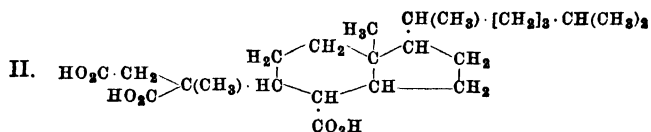
4. Tricarbonsäuren $C_{23}H_{38}O_6$.

Tricarbonsäure $C_{23}H_{38}O_6$ aus Cholesterin (Formel I) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



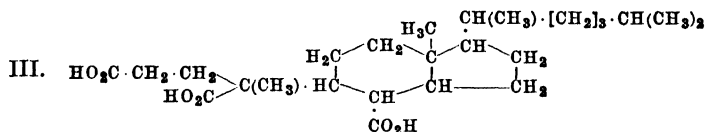
5. Tricarbonsäuren $C_{24}H_{40}O_8$.

Tricarbonsäure $C_{24}H_{40}O_8$ **aus Cholesterin** (Formel II) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



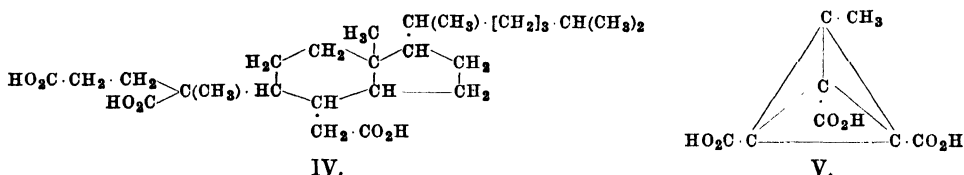
6. Tricarbonsäuren $C_{25}H_{42}O_6$.

Tricarbonsäure $C_{25}H_{42}O_6$ aus **Cholesterin** (Formel III) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



7. Tricarbonsäuren $C_{28}H_{44}O_8$

Tricarbonsäure $C_{26}H_{44}O_8$ **aus Cholesterin** (Formel IV) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

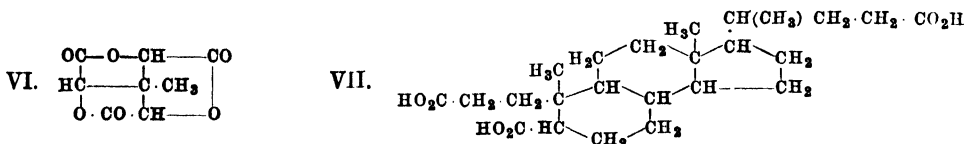
1. Tricarbonsäuren $C_8H_8O_8$.

Methyl - tricyclobutan - tricarbonsäure $C_8H_6O_6$, Formel V. B. Durch Kochen des Triäthylesters mit alkoh. Kalilauge (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 617). In geringer Menge beim Behandeln von Äthan- α,α,α -tris-bromessigsäure-triäthylester mit konz. Kalilauge in alkoh. Lösung bei höherer Temperatur (B., TH., *Soc.* 117, 619). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 149°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther oder Benzol. — Beim Kochen mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht neben anderen Produkten Methylbernsteinsäure. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 220° das Trilacton der Äthan- α,α,α -triglykolsäure (Formel VI). Ist beständig gegen Brom. — Silbersalz $Ag_3C_8H_3O_6$. Krystallpulver.

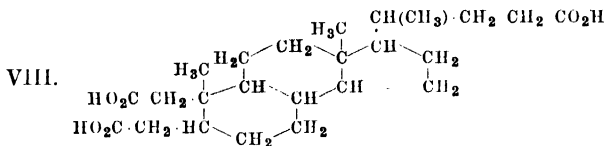
Triäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot C_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. B. Aus 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 193^0 (S. 709) durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentabromid und Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 617). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{12} : 183^0 .

2. Tricarbonsäuren $C_{24}H_{38}O_8$

1. **Lithobilansäure und Allolithobilansäure** $C_{24}H_{38}O_6$, Formel VII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



2. **Isolithobiliansäure und Isoallolithobiliansäure** (Stadensäure) $C_{24}H_{38}O_6$, Formel VIII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



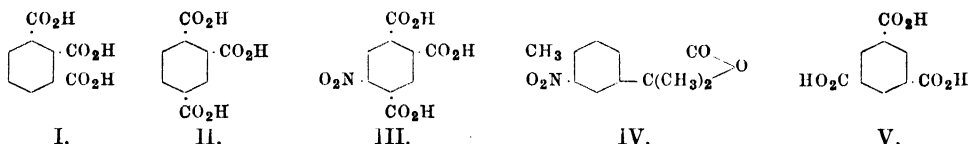
4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_9H_6O_6$.

1. **Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), Hemimellitsäure** $C_9H_6O_6$, Formel I (H 976; E I 428). *B.* Neben anderen Verbindungen bei 3-stdg. Erhitzen von Acenaphthenchinon mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 993). — Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und geringen Mengen Hemimellitsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659).

2. **Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), Trimellitsäure** $C_9H_6O_6$, Formel II (H 977; E I 428). *B.* Durch Erhitzen von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Salpetersäure im Rohr auf 140° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, *B.* 53, 1160, 1161). Durch Oxydation von Hydrinden-carbonsäure-(5) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (BORSCHÉ, POMMER, *B.* 54, 108) oder mit Salpetersäure im Rohr bei 140° (v. BR., K., SCH.). Durch Kochen von 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid mit Calciumcarbonat und Wasser (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2296). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Braunkohle bei 250° (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 209, 262; *C.* 1922 IV, 1064, 1065). — F: 235° (Zers.) (FLEISCHER, SIEBERT, *A.* 422, 313), 238° (Zers.) (MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2554). — Calciumsalz $Ca_3(C_9H_3O_6)_2$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser (P., ST., *Soc.* 127, 2297).

5-Nitro-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 5-Nitro-trimellitsäure $C_9H_5O_8N$, Formel III. Das H 978 beschriebene, von SCHULTZ (*B.* 42, 3606) als 5-Nitro-trimellitsäure angesehene Präparat war vielleicht eine Nitrodimethylbenzoesäure oder eine Nitromethylphthalsäure (CAHN, *Soc.* 1932, 1343). — *B.* 5-Nitro-trimellitsäure (vgl. C., *Soc.* 1932, 1343) entsteht aus Nitrocannabinolacton (Formel IV; H 17, 324) bei längerem Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure auf 185° (WOOD, SPIVEY, EASTERFIELD, *Soc.* 75 [1899], 31) und bei der Oxydation mit alkal. Perman-



ganat-Lösung auf dem Wasserbad (C., *Soc.* 1930, 990). — Tafeln (aus Wasser). F: $228-230^\circ$ (Zers.) (W., SR., EA.), $227-229^\circ$ (C., *Soc.* 1930, 990). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (W., SP., EA.). — Silbersalz $Ag_3C_9H_3O_6N$. Grünlichgelbes Pulver. Schwach explosiv; schwer löslich in heißem Wasser (W., SP., EA., *Soc.* 75, 32).

3. **Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Trimesinsäure** $C_9H_6O_6$, Formel V (H 978; E I 430). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Braunkohle und Steinkohle bei 250° (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 209, 266, 281, 288; *C.* 1922 IV, 1064, 1065). — Ammoniumsalz. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak stark erhöht (WEITZ, STAMM, *B.* 61, 1146).

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3$ (H 980; E I 430). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen der Natriumverbindung des α,γ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters mit Isopropyljodid oder Isopropylbromid in Alkohol im Rohr auf $140-160^\circ$ (HARIHARAN, MENON, SIMONSEN, *Soc.* 1928, 434; CLEMO, WELCH, *Soc.* 1928, 2626). — Thermische Analyse von binären Gemischen mit 1.3.5-Triazin-tricarbonsäure-(2.4.6)-triäthylester (Eutektikum bei 126° und 81 % Trimesinsäureester): PASCAL, *Bl.* [4] 87, 838.

Trichlorid $C_9H_3O_3Cl_3 = C_6H_3(COCl)_3$. Vgl. darüber VORLÄNDER, *B.* 62, 2835.

2-Chlor-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Chlortrimesinsäure $C_6H_5O_6Cl = C_6H_5Cl(CO_2H)_3$ (H 980). *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-mesitylen mit überschüssiger wäßriger Permanganat-Lösung (DAVIES, WOOD, *Soc.* 1928, 1126). — F: 285°. Ist entgegen der Angabe im Hauptwerk sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Abspaltung von Chlor beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge: D., W., *Soc.* 1928, 1130.

2. Tricarbonsäuren $C_{10}H_8O_6$.

1. **Phenylmethantricarbonsäure, Toluol- ω,ω,ω -tricarbonsäure** $C_{10}H_8O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_3$.

Triäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf Natrium-phenylmalonsäure-diäthylester in Äther (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1612). — Viscoses Öl. $K_{p,15}$: 154—155°. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52), anfangs bei -10° , wenig 2-Nitro-toluol- ω,ω,ω -tricarbonsäure-triäthylester (s. u.) und die nicht näher beschriebenen 3- und 4-Nitro-Derivate (das 3-Nitro-Derivat in überwiegender Menge); das Isomeren-Verhältnis ist m/o + p = 56 : 44 (FL., H., *Soc.* 1928, 1615).

Diäthylester-nitril, Phenylcyanmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_4N = C_6H_5 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanessigesters und Chlorameisensäure-äthylester in Äther (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2236). — $K_{p,1}$: 140—141°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei -10° bis -8° ca. 70% 3-Nitro- und ca. 30% 2- und 4-Nitro-phenylcyanmalonsäure-diäthylester (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren).

Äthylester-dinitril, Phenylidcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(CN)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylmalonsäure-dinitrils und Chlorameisensäure-äthylester in Benzol (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2237). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52), anfangs bei -10° , ca. 88% [3-Nitro-phenyl]-dicyanessigsäure-äthylester (s. u.) und geringe Mengen der (durch Oxydation zu den Nitrobenzoesäuren nachgewiesenen) 2- und 4-Nitro-Derivate.

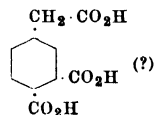
2-Nitro-toluol- ω,ω,ω -tricarbonsäure-triäthylester $C_{16}H_{19}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. o. im Artikel Toluol- ω,ω,ω -tricarbonsäure-triäthylester. — Prismen (aus Petroläther). F: 83—84° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1616). — Wird bei aufeinanderfolgendem Kochen mit verd. Salpetersäure und mit wäßr. Permanganat-Lösung nicht oxydiert.

[3-Nitro-phenyl]-dicyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Phenylidcyanessigsäure-äthylester, anfangs bei -10° (FLÜRSCHHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2240). — Krystalle (aus Alkohol, Chloroform oder Benzol). F: 130—133,5°, 133—134,5° bzw. 132—134°; die Schmelzen sind rot und werden beim Erstarren wieder farblos. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton; die Lösungen in Alkohol und Aceton sind orangefarben.

2. **2-Carboxy-phenylmalonsäure** $C_{10}H_8O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

[2-Carboxy-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-benzoesäure mit Malonester und Kupferacetat in Natriumäthylat-Lösung (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1872). — Rosa Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 102°. — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge Homophthalsäure (H., *Soc.* 1929, 1871).

3. **3,4-Dicarboxy-phenylessigsäure(?), Phthalsäure-essigsäure-(4)(?)**, 1,2,4-Phthaleessigsäure(?) $C_{10}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Ditetralyl-(2,6') mit Permanganat (SCHROETER, *B.* 57, 2002). — Krystalle (aus Wasser). F: 201—201,5°.



3. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. **2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2), α -Phenyl- α' -carboxy-bernsteinsäure** $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 980). *B.* Bei der Verseifung von β -Phenyl-äthylen- α,α,β -tricarbonsäure-trimethylester mit kalter konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Reduktion der entstandenen Tricarbonsäure mit überschüssigem Natriumamalgam bei 40° (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1986). — F: 191° (Zers.) (SPIEGEL, *A.* 219 [1883], 32), 190° (K., C.).

Trimethylester $C_{14}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β -Phenyl- α -cyan-äthylen- α,β -dicarbonsäure-dimethylester durch Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte, Versetzen mit sehr konz. Salzsäure und Verestern des entstandenen Öls mit methylalkoholischer Salzsäure (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1985, 1986). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 107° bis 108°.

β -Phenyl- α,β -dicyan-propionsäure-methylester, α,β -Dicyan-hydrozimtsäure-methylester $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von α -Cyanzimtsäure-methylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgendes Ansäuern (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2835). — Krystalle (aus Methanol). F: 100—101° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig und Methylacetat, ziemlich leicht in Benzol, Äther und Alkoholen, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther und Wasser.

β -Phenyl- α,β -dicyan-propionsäure-äthylester, α,β -Dicyan-hydrozimtsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 981). B. Durch kurzes Erwärmen von α -Cyanzimtsäure-äthylester mit Natriumcyanid in Alkohol auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 127, 563). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 64°.

[α -Cyan-benzyl]-malonsäure-dinitril, 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan $C_{11}H_7N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN)_2$. B. Durch kurzes Erhitzen von Benzal-malonsäure-dinitril mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und folgendes Ansäuern (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2832, 2833). — Krystalle (aus Butylalkohol). F: 124,5—125° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, schwerer in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Phenylbernsteinsäure (C., St., *Am. Soc.* 50, 2836). — Kaliumsalz $KC_{11}H_6N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 180° dunkel, schmilzt teilweise bei 190° (C., St., *Am. Soc.* 50, 2833). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Butylacetat und Schwefelkohlenstoff; sehr leicht löslich in Eisessig unter Umwandlung in freies 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan. Zersetzt sich langsam in wäbr. Lösung.

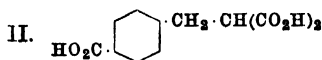
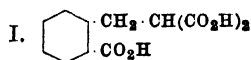
2. 2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.1), Benzylmethantricarbonsäure $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_3$.

Benzyl-cyanmalonsäure-äthylester-amid $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus der Kaliumverbindung des Cyanmalonsäure-äthylester-amids und Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (PABST, *Ar.* 1929, 338). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge.

3. 2-Carboxy-benzylmalonsäure $C_{11}H_{10}O_6$, Formel I.

2-Carbäthoxy-benzylmalonsäure-äthylester-amid $C_{15}H_{18}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Aufbewahren einer Lösung von 2-Carbäthoxy-benzylecyanessigsäure-äthylester in konz. Schwefelsäure (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°.

2-Carbäthoxy-benzylecyanessigsäure-äthylester, β -[2-Carbäthoxy-phenyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von ω -Brom-o-toluylsäure-äthylester mit Natriumcyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2209). — Nadeln (aus Petroläther). F: 38—40°. Siedet unter 16 mm Druck bei 210—220°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch konz. Schwefelsäure in die vorangehende Verbindung umgewandelt.



4. 4-Carboxy-benzylmalonsäure $C_{11}H_{10}O_6$, Formel II. B. Durch Verseifen des Triäthylesters (s. u.) (TITLEY, *Soc.* 1928, 2581). — Krystallpulver. F: 186—188°. — Gibt beim Erhitzen auf 240° β -[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure.

Triäthylester, 4-Carbäthoxy-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Behandeln von 4-Carbäthoxy-benzylchlorimalonsäure-diäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (TITLEY, *Soc.* 1928, 2581). — Kp_{15} : 218—219°.

4-Carbäthoxy-benzylchlorimalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{21}O_6Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Kondensation von ω -Brom-p-toluylsäure-äthylester mit Chlor-malonester (TITLEY, *Soc.* 1928, 2581). — F: 54—55°. Kp_{20} : 235°. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig 4-Carbäthoxy-benzylmalonsäure-diäthylester.

4. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_6$.

1. 3-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3), α -Phenyl- α' -carboxy-glutar-säure $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von β -Chlor- α -phenyl-propionsäureäthylester mit Natriummalonester in Alkohol (v. BEZNÁK, *Bio. Z.* 205, 417). — Süßlich riechendes Öl. Kp_{15} : 215°. — Gibt beim Behandeln mit Äthyl-nitrit und Natriumäthylat-Lösung bei 0° bis -7° α -Oximino- α -phenyl-glutarsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1338).

2. 3-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.2.2), α -Benzyl- α -carboxy-bernsteinsäure $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 982). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Tetralon-(1)-dicarbonsäure-(3.3)(?) (Syst. Nr. 1341) (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1758, 1763).

3. 2-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3), β -Phenyl- α -carboxy-glutarsäure, [α -Phenyl- β -carboxy-äthyl]-malonsäure $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$.

β -Phenyl- α -carboxy-glutarsäure- α -methylester, [α -Phenyl- β -carboxy-äthyl]-malonsäure-monomethylester $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von [α -Phenyl- β -cinnamoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester, von [α -Phenyl- β -(4-methoxy-cinnamoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester oder von [α -Phenyl- β -cinnamylidenacetyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester mit Permanganat in Aceton, zuletzt bei Siedetemperatur (KÖHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1271, 1275, 1276). — Prismen (aus Äther + Petroläther). *F.*: 101°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Verseifen mit konz. Kalilauge bei 100° und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 170—185° β -Phenyl-glutarsäure.

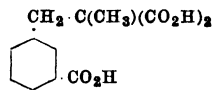
β -Phenyl- α -carboxy-glutarsäure-triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 982). Kp_{25} : 220—224° (INGOLD, POWELL, *Soc.* 119, 1980). — Wird durch 1 Mol Natriumäthylat-Lösung beim Erhitzen auf 100° zu ca. 60%, bei mehrtägigem Aufbewahren zu ca. 30% in Zimtsäureäthylester und Malonester gespalten (I., P., *Soc.* 119, 1978, 1981). Liefert bei der Einw. von Äthyl-nitrit in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung mit Kältemischung α -Oximino- β -phenyl-glutarsäure-diäthylester (HARRINGTON, *J. biol. Chem.* 64, 33).

4. 1-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.2.2), α -Methyl- α' -phenyl- α -carboxy-bernsteinsäure $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

α -Methyl- α' -phenyl- α -carbomethoxy-bernsteinsäure-dinitril, β -Phenyl- α , β -dicyan-isobuttersäure-methylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von β -Phenyl- α , β -dicyan-propionsäure-methylester mit überschüssigem Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2835). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 87—88° (korr.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure α -Methyl- α' -phenyl-bernsteinsäure.

1-Phenyl-1.2.2-tricyan-propan $C_{12}H_9N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(CN)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthans und Methyljodid in Methanol, anfangs bei Siedetemperatur (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* 50, 2834). — Krystalle (aus Isobutylalkohol). *F.*: 83—84° (korr.). Löslich in Aceton, Eisessig, Äther und Alkohol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure α -Methyl- α' -phenyl-bernsteinsäure.

5. Methyl-[3-carboxy-benzyl]-malonsäure $C_{12}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen des Triäthylesters (TITLEY, *Soc.* 1928, 2582). — Krystallpulver. *F.*: 182—183° (Zers.). Löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 185° β -[3-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure.



Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von ω -Chlor-*m*-toluylsäure-äthylester mit Natrium-methylmalonsäure-diäthylester (TITLEY, *Soc.* 1928, 2582). — Kp_{24} : 234°.

5. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_6$.

1. 1-Phenyl-butan-tricarbonsäure-(2.2.4), α -Benzyl- α -carboxy-glutarsäure, δ -Phenyl- γ , γ -dicarboxy-*n*-valeriansäure $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des Triäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 271). — Krystallpulver. *F.*: 166° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Benzol. — Beim Erhitzen im Vakuum entsteht α -Benzyl-glutarsäure.

Triäthylester $C_{18}H_{26}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumbenzylmalonester und β -Jod-propionsäureäthylester oder β -Chlor-propionsäureäthylester auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 270). — Öl. Kp_{13} : 219—221°.

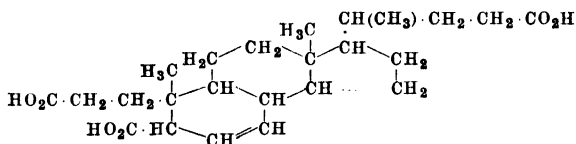
2. α -Methyl- α -[2-carboxy-benzyl]-bernsteinsäure $C_{13}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus dem Lacton der 3.3-Dioxy-4-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (Syst. Nr. 1319) durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Sodalösung (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 662). — Mikroskopische Prismen. F: 187° (Zers.).

6. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{18}O_6$.

α,α -Diäthyl- α' -phenyl- α' -cyan-bernsteinsäure-dinitril, α,α -Diäthyl- β -phenyl- β,β -dicyanpropionitril $C_{15}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot C(CN)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. B. Man kocht Phenylmalonsäuredinitril in Toluol erst 2 Stdn. mit Natriumamid, dann 20 Stdn. mit Diäthylbromessigsäurenitril (Höcherster Farb., D.R.P. 398948; C. 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1258). — F: 74°. Kp₁₀: 190°. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge α,α -Diäthyl- α' -phenyl-succinimid.

7. Tricarbonsäuren $C_{24}H_{36}O_6$.

Lithobiliensäure $C_{24}H_{36}O_6$, s. untenstehende Formel. s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



5. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{11}H_8O_6$.

β -Phenyl-äthylen- α,α,β -tricarbonsäure $C_{11}H_8O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)$.

β -Phenyl-äthylen- α,α,β -tricarbonsäure-trimethylester $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)$. B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-2-phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-trimethylester mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1986). — Öl. Kp₁₀: 180—190°. — Gibt bei der Verseifung mit kalter konzentrierter alkoholischer Kalilauge eine flüssige Säure, die bei der Reduktion mit überschüssigem Natriumamalgam bei 40° in 2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2) übergeht.

trans- β -Phenyl- α -cyan-äthylen- α,β -dicarbonsäure, α -Phenyl- α' -cyan-fumarsäure $C_{11}H_7O_4N = C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H$. B. Entsteht in mäßiger, mitunter in sehr geringer Ausbeute, wenn man 10 g β -Phenyl- α -cyan-äthylen- α,β -dicarbonsäure-dimethylester mit 10 g Eisessig und 20 cm³ konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Dampfbad und zum Schluß 5 Min. auf Siedetemperatur erhitzt (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1984). — Blättchen mit 2H₂O (aus Wasser); wird unterhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 158—160°. Ist im Vakuum sublimierbar. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Methanol und siedendem Wasser, schwer in Chloroform und Äther.

cis- β -Phenyl- α -cyan-äthylen- α,β -dicarbonsäure, α -Phenyl- α' -cyan-maleinsäure $C_{11}H_7O_4N = C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H$

NC·C·CO₂H. B. Durch Verseifung von β -Phenyl- α -cyan-äthylen- α,β -dicarbonsäure-dimethylester mit kalter gesättigter methylalkoholischer Kalilauge (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1983). — Blaßgelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, mäßig in warmem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Geht beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid (Syst. Nr. 2620) über. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler wäßriger Lösung α -Aminomethyl- α' -phenyl-bernsteinsäure und vermutlich α -Phenyl- α' -carboxy-bernsteinsäure (nachgewiesen als Phenylbernsteinsäure). — KC₁₁H₆O₄N. Nadeln (aus Methanol). F: 193—195°. Löslich in Wasser und Methanol.

β -Phenyl- α -cyan-äthylen- α,β -dicarbonsäure-dimethylester $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Kondensation von Phenylglyoxylsäuremethylester mit Cyanessigsäuremethylester in siedender Natriummethylat-Lösung oder in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in Methanol bei Zimmertemperatur (KÖHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1978, 1982). Aus α -Oxy- α -phenyl- α' -cyan-bernsteinsäure-dimethylester durch Erhitzen mit Eisessig oder mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid oder beim Aufbewahren mit Natriummethylat-Lösung (K., C.). — Prismen (aus Methanol). F: 79—80°. Löslich in Äther und kaltem Methanol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. —

Entfärbt Permanganat in Aceton. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte, Behandlung mit sehr konz. Salzsäure und Veresterung des erhaltenen Öls mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht 2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-trimethylester. Liefert beim Verseifen mit kalter konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge α -Phenyl- α' -cyan-maleinsäure. Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf dem Dampfbad und anschließendes kurzes Kochen nur sehr unvollständig unter Bildung von α -Phenyl- α' -cyan-fumarsäure verseift.

2. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_6$.

1. **3-Phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3), γ -Phenyl- α -carboxy-glutaconsäure** $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH(CO_2H)_2$.

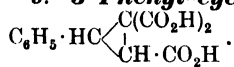
γ -Phenyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester mit Natrium-cyancessigsäure-äthylester in Alkohol (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1782). — K_{p14} : 200—205°.

2. **2-Phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3), β -Phenyl- α -carboxy-glutaconsäure** $C_{12}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 985; E I 431). Zerlegt man bei der Darstellung des Esters die gelbe Natriumverbindung mit Mineralsäuren, so erhält man einen flüssigen Ester, der beim Aufbewahren gewöhnlich eine gewisse Menge der bei 38° schmelzenden Form ausscheidet und nach dem Ergebnis der Ozonisierung etwas Ester der β -Phenyl- γ -carboxy-glutaconsäure enthält (GIDVANI, KON, WRIGHT, *Soc.* 1932, 1027, 1030). Dagegen wird bei der Zersetzung der gelben Natriumverbindung mit Benzoesäure nur die feste, bei 38° schmelzende Form erhalten. Das aus dem freien Ester dargestellte Natriumderivat ist praktisch farblos und gibt bei der Zersetzung mit Benzoesäure die bei 38° schmelzende Form.

3. **Brom-2-phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester, γ -Brom- β -phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester** $C_{18}H_{21}O_6Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CBr : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Bromierung von β -Phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1245). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriummalonester auf α , β -Dibrom-zimtsäure-äthylester in Äther (H., TH., *Soc.* 127, 1247). — K_{p16} : 201—205°. — Entfärbt Permanganat-Lösung, aber nicht Brom in Chloroform. Gibt beim Kochen mit 40%iger wäßriger oder 33%iger alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge Phenacylmalonsäure; bei der Hydrolyse mit 60%iger Kalilauge entsteht γ -Phenyl-butyrolacton- α , β -dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

3. **3-Phenyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)** $C_{12}H_{10}O_6 =$



Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. B. Neben anderen Produkten beim Kochen von α , β -Dibrom-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriummalonester in Alkohol (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1246). — K_{p16} : 208—211°. — Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge entsteht γ -Phenyl-butyrolacton- α , β -dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

3. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_6$.

2-Phenyl-buten-(1)-tricarbonsäure-(1.3.3)-triäthylester, α -Methyl- β -phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. a. GIDVANI, KON, WRIGHT, *Soc.* 1932, 1030.

Fester α -Methyl- β -phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 432). Monoklin prismatisch (JOHNSON, A. 428, 41). K_{p12} : 210—211°; K_{p20} : 225—226° (FEIST, A. 428, 41). — Liefert bei längerer Einw. von starkem Ozon in Essigester ein Perozonid $C_{19}H_{24}O_{13}$ (s. u.) (F., A. 428, 42). Bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge entsteht neben viel trans- α -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure (S. 645) in geringerer Menge cis- γ -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure (S. 645) (F.; GIDVANI, KON, *Soc.* 1932, 2444, 2448); daneben erhält man mitunter cis- α -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure (S. 645) (G., K.).

Perozonid $C_{19}H_{24}O_{13}$. B. s. o. — Gelbliches Öl. Löslich in warmem Wasser mit saurer Reaktion (FEIST, A. 428, 43). — Reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bei 1½-stdg. Erwärmen mit Wasser bilden sich Benzoesäure, Methylmalonsäure, wenig Oxalsäure, Kohlendioxyd, Wasserstoffperoxyd und andere Produkte. Wird

durch konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst und nach einigen Sekunden unter Wärmeentwicklung und Verkohlung zersetzt. Gibt mit Silbernitrat einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Flüssiger α -Methyl- β -phenyl- α -carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 432). Kp_{766} : 355°; Kp_{22} : 220°; Kp_{12} : 210° (FEIST, A. 428, 41). — Reagiert mit schwachem Ozon in Hexan sehr langsam unter Bildung eines Ozonids $C_{19}H_{24}O_6$ (Krystalle; F: 144°) (F.). Beim Behandeln mit starkem Ozon in Essigester entsteht ein öliges, in kaltem Wasser (mit saurer Reaktion) lösliches Perozonid, das sich bei längerer Einw. von Wasser unter Bildung von Bernsteinsäure (aus beigemengtem Äthantetracarbonsäureester?), Benzoesäure, Oxalsäure und Methylmalonsäure-diäthylester, Kohlendioxyd und Wasserstoffperoxyd zersetzt; die goldgelbe Lösung des Perozonids in konz. Schwefelsäure färbt sich nach einigen Sekunden unter Gasentwicklung dunkelrot (F.). Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Hauptsache cis- γ -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure (S. 645) neben wenig trans- α -Methyl- β -phenyl-glutaconsäure (S. 645) (F.; GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2444).

4. Tricarbonsäuren $C_{14}H_{14}O_6$.

2-Methyl-2-benzyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-diamid-(1.3) $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2 \\ CH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$. B. Bei 1-stdg. Kochen von 3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid mit etwas mehr als 2 Mol wäbrig-methylalkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, Soc. 121, 1830). — Prismen (aus Essigester). F: 197° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° cis-1-Methyl-1-benzyl-2.3-dicyan-cyclopropan [nachgewiesen als cis-1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)] und trans-1-Methyl-1-benzyl-2.3-dicyan-cyclopropan.

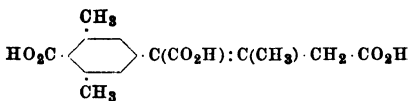
2-Methyl-2-benzyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-amid-(1)-dinitril-(1.3), 2-Methyl-2-benzyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} C(CN) \cdot CO \cdot NH_2 \\ CH \cdot CN \end{array}$. B. Bei kurzem Kochen von 3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, Soc. 121 1830). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 123,5°. — Liefert bei der Hydrolyse mit wäbr. Kalilauge γ -Methyl- γ -benzyl-butyrolacton- α , β -dicarbonsäure.

5. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{16}O_6$.

2-Methyl-1-[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), β -Methyl- γ -[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure $C_{15}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 18, 411 beschriebenen Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$ aus Isodehydracetsäure-äthylester zu (FEIST, A. 433, 51). — B. Neben dem Monoäthylester (S. 719) und anderen Verbindungen bei raschem Versetzen von 5 g Isodehydracetsäure-äthylester mit einer Lösung von 13 g Kaliumhydroxyd in 4,5 cm³ Wasser bei 100° und 10 Min. langem Erwärmen (FEIST, A. 345 [1906], 96; 433, 52, 56, 58; vgl. ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259 [1890], 158). — Nadeln (aus Wasser). F: 234° (F., A. 345, 96). Fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (A., B., K.). — Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform oder Essigester oder in neutraler wäbriger Lösung 2.6-Dimethyl-terephthalsäure, wenig Essigsäure und andere Produkte, bei der Ozonspaltung in Essigester auch geringe Mengen Aceton (F., A. 433, 58). 2.6-Dimethyl-terephthalsäure entsteht auch bei der Oxydation mit wäbr. Permanganat-Lösung (F., A. 433, 60). Liefert mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur einen Monomethylester (s. u.) und andere Produkte, bei Siedetemperatur sehr geringe Mengen eines Dimethylesters(?) (Säulen; F: 139—140°) (F., A. 433, 57, 58). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad unter etwas vermindertem Druck entsteht der Trimethylester (F., A. 433, 57).

Monomethylester $C_{16}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei mehrtägigem Aufbewahren von β -Methyl- γ -[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (FEIST, A. 433, 57). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 171°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 228°.

Trimethylester $C_{18}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (vgl. H 18, 411). B. Aus β -Methyl- γ -[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure durch Behan-



deln des Silbersalzes mit Methyljodid (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259 [1890], 163; FEIST, A. 345 [1906], 98) oder besser durch Erwärmen des trockenen Natriumsalzes mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad unter etwas vermindertem Druck (F., A. 433, 57). — Säulen (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 71° (A., B., K.). $Kp_{1,5}$: 190—210°; Kp_8 : 210—220° (F., A. 433, 57). — Gibt mit Ozon in Cyclohexan ein Ozonid $C_{18}H_{22}O_9$ (s. u.) (F., A. 433, 62).

Ozonid $C_{18}H_{22}O_9$. B. s. o. — Schweres, gelbes, leicht brennbares Öl (FEIST, A. 433, 62). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von 3,5-Dimethyl-4-carbomethoxy-phenylglyoxylsäure-methylester. Dieser entsteht auch (neben Acetessigsäuremethylester) bei mehrtägiger Einw. von Wasser.

Monoäthylester, β -Methyl- γ -[3,5-dimethyl-4-carbäthoxy-phenyl]-glutaconsäure $C_{17}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. s. S. 718 bei β -Methyl- γ -[3,5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure. — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); gibt das Wasser bei 112° noch nicht ab. F: 175° (FEIST, A. 433, 56). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Fällungsreaktionen: F. — Silbersalz $Ag_2C_{17}H_{18}O_6$.

6. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{13}H_8O_6$.

Naphthalin - tricarbonsäure - (1.2.7) $C_{13}H_8O_6$, Formel I. B. Durch 10-tägiges Erwärmen von 1.2.7-Trimethyl-naphthalin (E II 6, 470) mit Kaliumferrieyanid in alkal. Lösung auf 60° (RUZICKA, Mitarb., A. 471, 37). — Schwer krystallisierbar.

Trimethylester $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 153—154° (RUZICKA, Mitarb., A. 471, 37), 152—153° (R., VAN VEEN, R. 48, 1023).

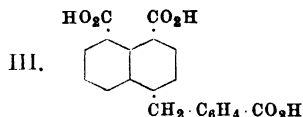
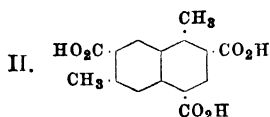
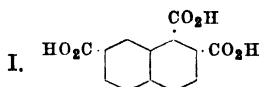
Triäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 80—81° (RUZICKA, Mitarb., A. 471, 38).

2. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_6$.

1.6 - Dimethyl - naphthalin - tricarbonsäure - (2.4.7) $C_{15}H_{12}O_6$, Formel II. B. Durch Oxydation von 1.6-Dimethyl-2(oder 4)-acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(4.7 oder 2.7) mit Permanganat in Sodalösung bei ca. 80° (FEIST, JANSSEN, CHEN, B. 60, 207). — Nadeln (aus Methanol); enthält nach dem Trocknen im Vakuum bei 57° 1 H_2O , bei 100° $\frac{1}{2}$ H_2O ; wird bei 140° im Vakuum wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch. F: 360°. — Silbersalz $Ag_3C_{15}H_9O_6$. Verfärbt sich rasch.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3)_2C_{10}H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch 2-stdg. Kochen von 1.6-Dimethyl-2(oder 4)-acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(4.7 oder 2.7)-diäthylester mit 31%iger Salpetersäure in wenig Chloroform, neben anderen Produkten (FEIST, JANSSEN, CHEN, B. 60, 207). — Krystalle. F: 231—232°. Unlöslich in Methanol und Alkohol, löslich in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

Triäthylester $C_{21}H_{24}O_6 = (CH_3)_2C_{10}H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. B. Aus der Säure durch Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder Schwefelsäure oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Äthyljodid (FEIST, JANSSEN, CHEN, B. 60, 207). — Nadeln. F: 75—76°.



7. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1.3 - Diphenyl - butan - tricarbonsäure - (1.2.4), α, β' - Diphenyl - β - carboxy-adipinsäure $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) **Höhererschmelzende 1.3-Diphenyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)** $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Neben geringen Mengen der niedrigererschmelzenden Form bei etwa 30-stdg. Kochen von höhererschmelzendem oder niedrigererschmelzendem 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan mit 20%igem Barytwasser (HENZE, J. pr. [2] 119, 165, 167). — Krystallwasserhaltige, an der Luft verwitternde Tafeln (aus verd. Alkohol oder wäBr. Aceton). F: 220° (Zers.). Unlöslich in wasserfreien Lösungsmitteln. — Geht bei 220—230° in 2,5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) über. — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich in Wasser; das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Trimethylester $C_{22}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 166). — Prismen (aus verd. Methanol). *F*: 61°.

b) **Niedrigerschmelzende 1.3-Diphenyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)** $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Wasser). *F*: 195—196° (Zers.) (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 167). In verd. Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form, löslich in Wasser. — Bariumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan, α, β' -Diphenyl- β -cyan-adipinsäure-dinitril $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. Die sterische Zugehörigkeit der beiden nachstehend beschriebenen Verbindungen ist unbekannt.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus β, δ -Diphenyl- α, γ, δ -tricyan-*n*-valeriansäure (S. 734) beim Erhitzen auf 160—170° und beim Kochen mit Isoamylacetat oder mit Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkacetat neben überwiegenden Mengen der niedrigerschmelzenden Form (HENZE, *J. pr.* [2] 113, 217; 119, 163, 164). Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen der Verbindung $C_{26}H_{22}O_2N_4$ (S. 734) mit Zinkacetat und Eisessig (H., *J. pr.* [2] 113, 223; 119, 164). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 228° (H., *J. pr.* [2] 119, 165). In den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Gibt bei der Verseifung mit 20%igem Barytwasser höherschmelzende und niedrigerschmelzende α, β' -Diphenyl- β -carboxy-adipinsäure, bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge geringe Mengen 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (H., *J. pr.* [2] 113, 219; 119, 165).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. Entsteht ferner bei kurzem Kochen von β, δ -Diphenyl- α, γ, δ -tricyan-*n*-valeriansäure (S. 734) mit 10%iger alkoholischer Natronlauge und beim Kochen eines bei dieser Reaktion erhaltenen Nebenprodukts mit Zinkacetat und Eisessig (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 163). — Nadeln (aus Äther oder Methanol). *F*: 183°. Sehr schwer löslich in Äther. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Verhält sich bei der Verseifung wie die höherschmelzende Form.

8. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

4-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalsäure $C_{20}H_{14}O_6$, Formel III auf S. 719. *B.* Beim Kochen von 4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalsäure mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 215). — *F*: 266°. Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Aceton, unlöslich in Benzol und Alkohol.

9. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{22}H_{16}O_6$.

Triphenylmethan-tricarbonsäure-(2.2'.2'') $C_{22}H_{16}O_6 = CH(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.2'-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) mit Permanganat in Sodalösung (WEISS, KORCZYN, *M.* 45, 212). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). *F*: 303° (unter Dunkelfärbung). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Trimethylen-triphenylmethantriketon (Formel IV; E II 7, 846).

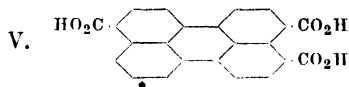
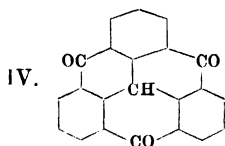
Trimethylester $C_{22}H_{22}O_6 = CH(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther + Methanol (WEISS, KORCZYN, *M.* 45, 213). — Krystalle (aus Benzol). *F*: 170°.

2. Tricarbonsäuren $C_{26}H_{24}O_6$.

2.3.4-Triphenyl-3-cyan-pentan-dicarbonsäure-(1.5), β, γ, β' -Triphenyl- γ -cyan-pimelinsäure $C_{26}H_{22}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 9, 583 beschriebenen Verbindung $C_{26}H_{22}O_4N$ aus Zimtsäureäthylester zu (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2518). — *B.* Durch Kochen von 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester oder -äthylester mit Kaliumhydroxyd in ca. 90%igem Alkohol (A.). — Alkoholhaltige Prismen (aus verd. Alkohol); wird beim Trocknen amorph. *F*: 218° bis 219° (korr.).

Dimethylester $C_{23}H_{27}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von β, γ, β' -Triphenyl- γ -cyan-pimelinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2518). — Nadeln (aus Methanol). F: 108,2° (korr.).

Diäthylester $C_{30}H_{31}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester (AVERY, *Am. Soc.* 50, 2518). — Nadeln. F: 102,5° (korr.). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (A., *Am. Soc.* 50, 2517).



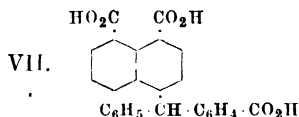
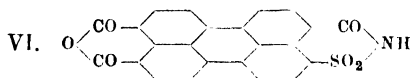
10. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{23}H_{12}O_6$.

Perylen - tricarbonsäure - (3.4.9) $C_{23}H_{12}O_6$, Formel V. B. Durch Erhitzen von 3.4.9-Tricyan-perylen mit 15%iger methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 140—150° (ZINKE, Mitarb., *M.* 50, 85). Bei 35-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) mit 12%iger Kalilauge im Autoklaven auf 190—200° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486491; *Frdl.* 16, 1396). — Löst sich in heißer sehr verdünnter Natronlauge; beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein krystallines Natriumsalz aus; gibt ein orangebraunes Silbersalz und ein ziegelrotes, krystallinisches Pyridinsalz (Z., Mitarb.). Bildet gelbe, in wäßr. Lösung grün fluoreszierende Alkalisalze und ein braunes Imid, dessen Kaliumsalz in Wasser mit roter Farbe löslich ist (I. G. Farbenind.).

Triäthylester $C_{29}H_{24}O_6 = C_{20}H_9(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. B. Aus dem Silbersalz der Perylen-tricarbonsäure-(3.4.9) und Äthyljodid im Rohr im Wasserbad (ZINKE, Mitarb., *M.* 50, 85). — Gelbe Blättchen (aus Xylol). Schmilzt unscharf bei 252°. Löslich in Xylol mit goldbrauner Farbe und tiefgrüner Fluorescenz.

Trinitril, 3.4.9-Tricyan-perylen $C_{23}H_9N_3 = C_{20}H_9(CN)_3$. B. Durch Kochen von 3.4.9-Tribrom-perylen mit Kupfer(I)-cyanid in Chinolin (ZINKE, Mitarb., *M.* 50, 81, 84). — Nicht rein erhalten. Dunkelbraune Nadeln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad die Verbindung der Formel VI (Syst. Nr. 4446).



2. Tricarbonsäuren $C_{26}H_{18}O_6$.

4-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalsäure, Phenyl-[2-carboxy-phenyl]-[4.5-dicarboxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{26}H_{18}O_6$, Formel VII. B. Beim Kochen von 3-Phenyl-3-[4.5-dicarboxy-naphthyl-(1)]-phthalid mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 213, 214). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 206° unter Anhydridbildung. — Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd Diphenyl- α -naphthyl-methan. [KOBEL]

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_7H_6O_8$.

1. Cyclopropan - tetracarbonsäure - (1.1.2.2) $C_7H_6O_8 = H_2C \begin{matrix} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{matrix}$ (H 990).

B. Neben anderen Produkten bei längerem Erwärmen von 1.2-Bis-oxymethyl-cyclopropan-BEILSTEINs Handbuch, 4. Aufl. 2. Erg.-Werk, Bd. IX.

dicarbonsäure-(1.2)-monolacton (Syst. Nr. 2624) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (FEOFILAKTOW, *Ж.* 61, 1172, 1175, 1176; *C.* 1930 I, 1471). Neben 1.2-Bis-oxymethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monolacton durch Erwärmen von 3.3'-Methylen-bis-[4.5-dioxo-

2.3.4.5-tetrahydro-furan] $\begin{array}{c} \text{OC-CO} \\ | \quad | \\ \text{O-CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{CO-CO} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \end{array}$ (Syst. Nr. 2797) mit Silberoxyd

in Wasser auf dem Wasserbad (F.). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 214° (Zers.) bei schnellem Erhitzen (F.), 210—212° (Zers.) (LENNON, PERKIN, *Soc.* 1928, 1525). Sehr leicht löslich in Wasser (F.).

Tetraäthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_3H_7(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ (H 990). B. Entsteht neben anderen Produkten aus 1.3-Dibrom-propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester beim Kochen mit Natriummalonester, mit der Natriumverbindung des Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters oder, in guter Ausbeute, mit 1 Mol β -Naphthol und 2 Mol Natriumäthylat-Lösung (LENNON, PERKIN, *Soc.* 1928, 1515, 1519, 1522, 1524). — D²⁰: 1,117; D²⁵: 1,104; D²⁷: 1,096; D^{28.3}: 1,090 (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* 1927, 144). Oberflächenspannung bei 76°: 29,08, bei 97°: 27,08, bei 122°: 24,75, bei 152°: 21,93 dyn/cm (S., W.). Parachor: S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2115. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 181, 657.

2. Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) $C_7H_6O_8 = \begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

a) **Rechtsdrehende trans-Form** $C_7H_6O_8 = C_3H_7(CO_2H)_4$ (H 990). B. Durch Spaltung der inaktiven trans-Form mit Hilfe von Brucin in Wasser (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1824). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 195—196° unter Übergang in trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3). $[\alpha]_D^{18}$: +106,5° (Wasser; c = 0,6). — Brucinsalz $4C_{23}H_{28}O_4N_2 + C_7H_6O_8 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{18}$: —43,0° (Chloroform; c = 0,8).

b) **Inakt. trans-Form** $C_7H_6O_8 = C_3H_7(CO_2H)_4$ (H 990). B. Durch Verseifung des Tetramethylesters oder des Tetraäthylesters mit siedender Salzsäure (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1824). — Schmilzt wasserfrei bei 198—200° (Zers.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in optisch-aktive Komponenten spalten. Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 150—160° nicht verändert.

Tetramethylester $C_{11}H_{14}O_8 = C_3H_7(CO_2 \cdot CH_3)_4$ (H 991). B. Entsteht bei der Einw. von Natrium-malonsäuredimethylester auf racem. Dibrombernsteinsäure-dimethylester als einziges Reaktionsprodukt (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1815, 1823). Zur Bildung durch Einw. von Natrium-malonsäure-dimethylester auf Mesodibrombernsteinsäure-dimethylester (Dimethylester der hochschmelzenden α,α' -Dibrom-bernsteinsäure) (H 991, Z. 4 v. o.) vgl. I., P. — F: 85°.

Tetraäthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_3H_7(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ (H 991). B. Wird bei der Einw. von Natriummalonester auf racem. Dibrombernsteinsäure-diäthylester als einziges Reaktionsprodukt, bei Anwendung von Mesodibrombernsteinsäurediäthylester neben anderen Produkten erhalten (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1815, 1823). — Öl. Kp₁₁: 187°.

1-Cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester $C_{13}H_{17}O_6N = \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{NC} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. B. Entsteht in erheblichen Mengen bei der Kondensation von racem. Dibrombernsteinsäurediäthylester mit Natriumcyanessigester in Alkohol unter Kühlung (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1825). — Öl. Kp₁₈: 200—205°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure inaktive trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3).

2. Tetracarbonsäuren $C_8H_8O_8$.

1. Cyclobutan - tetracarbonsäure - (1.1.2.2) $C_8H_8O_8 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (H 991).

B. Der nicht näher beschriebene Tetraäthylester entsteht aus 1.4-Dibrom-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester als einziges Reaktionsprodukt beim Kochen mit Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester in Natriumäthylat-Lösung, neben anderen Produkten beim Kochen mit Malonester oder Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester in Natriumäthylat-Lösung; man erhält die freie Säure durch mehrstündiges Kochen des Esters mit verd. Salzsäure (LENNON, PERKIN, *Soc.* 1928, 1515, 1522, 1523). — Gibt beim Erhitzen auf 180°, Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit siedendem Wasser cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (L., P.).

2. **Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)** $C_8H_8O_8 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} > C \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \cdot$ **Tetramethylester** $C_{12}H_{16}O_8 = C_4H_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_4$.

a) Feste Form. *B.* Neben der flüssigen Form und anderen Verbindungen bei der Kondensation von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem α, α' -Dibrom-glutarsäure-dimethylester mit Natriummalonsäure-dimethylester in siedendem Alkohol oder besser in siedendem Benzol (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2395). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.* 78°. — Liefert beim Verseifen mit kalter methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Tetracarbonsäure auf 150° höherschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) (*I., P., Soc.* 127, 2397, 2398).

b) Flüssige Form. *B.* s. bei der festen Form. — Kp_{13} : 193—195° (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2395). — Liefert beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen viel niedrigerschmelzende und wenig höherschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) (*I., P., Soc.* 127, 2398).

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8 = C_4H_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Neben 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester beim Behandeln eines Gemisches aus dl- und meso- α, α' -Dibrom-glutarsäure-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol, zuletzt auf dem Dampfbad (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2394). — Öl. Kp_{13} : 195—198°. Liefert beim Kochen mit Salzsäure höherschmelzende und niedrigerschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3).

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-amid-(1) $C_8H_8O_7N =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} > C \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Beim Behandeln von 1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit kalter alkoholischer Kalilauge (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2396). — $K_3C_8H_8O_7N$.

1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-trimethylester $C_{11}H_{13}O_6N =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \end{array} > C \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \cdot$

a) Feste Form. *B.* Neben überwiegenden Mengen der flüssigen Form bei der Kondensation von racem. oder meso- α, α' -Dibrom-glutarsäure-dimethylester mit Natrium-cyanessigsäuremethylester in Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2396). — Prismen (aus Äther). *F.* 111—112°.

b) Flüssige Form. *B.* s. o. — Kp_{12} : 185—190° (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2396).

1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{14}H_{19}O_6N =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} > C \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus racem. und meso- α, α' -Dibrom-glutarsäure-diäthylester mit Cyanessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung, zuletzt bei Siedetemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2396). — Kp_{20} : 210—215°. — Liefert bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge das Trikaliumsalz des Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-amids-(1). Beim Kochen mit Salzsäure entstehen höherschmelzende und niedrigerschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3).

3. **3-Methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)** $C_8H_8O_8 =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array} \cdot$

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4$ (H 992). Zur Bildung durch Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des Äthylidendimalonsäure-tetraäthylesters vgl. GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 128, 3354. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure die drei stereoisomeren 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2) vom Schmelzpunkt 108°, 147° und 195° (S. 516, 517).

3. **Tetracarbonsäuren** $C_9H_{10}O_8$.1. **Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)** $C_9H_{10}O_8 =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array} > CH_2$ (H 992). *B.* Bei der Bildung aus Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (H 992) läßt sich Methylenjodid durch Methylenbromid ersetzen (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* 119, 1404).

2. **Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)** $C_9H_{10}O_8 =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{array} > C(\text{CO}_2\text{H})_2$
Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-dimethylester-(2.5) $C_{11}H_{14}O_8 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \end{array} > C(\text{CO}_2\text{H})_2$ *B.* Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 1-Cyan-cyclopentan-

tricarbonsäure-(1.2.5)-trimethylester in der Kälte (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1500). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 114—115°. Löslich in Äther.

Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetramethylester $C_{13}H_{18}O_8 = C_5H_8(CO_2 \cdot CH_3)_4$. B. Beim Behandeln von festem oder flüssigem α, α' -Dibrom-adipinsäure-dimethylester mit Natriummalonsäure-dimethylester in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1497). — Krystalle (aus Methanol). F: 82—84°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Gibt bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185°, bei der Hydrolyse mit siedender konzentrierter Salzsäure außerdem Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 169—170°.

Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_8 = C_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. B. Beim Kochen von niedrigerschmelzendem oder höherschmelzendem α, α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1397; BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1496). — Öl. $K_{p_{23}}$: 214—216° (P., R.); $K_{p_{16}}$: 209—211° (B., I., P.). Löslich in Methanol. — Gibt bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° (P., R.; B., I., P.).

1-Cyan-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-trimethylester $C_{12}H_{15}O_6N =$

$H_2C \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Beim Behandeln von höherschmelzendem α, α' -Dibrom-adipinsäure-dimethylester oder von niedrigerschmelzendem α, α' -Dijod-adipinsäure-dimethylester mit Natriumcyanessigsäure-methylester in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1498, 1500). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (BARKER). F: 83—84°. $K_{p_{12}}$: 192—196°. — Bei Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-dimethylester-(2.5). Gibt bei der Hydrolyse mit siedender konzentrierter Salzsäure Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° und vom Schmelzpunkt 169—170°.

3. Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) $C_5H_{10}O_8 =$

$H_2C \begin{array}{l} \diagup CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ (cis-cis-cis-cis-Form). Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ALDER, SCHNEIDER, A. 524 [1936], 191. — B. Durch Oxydation von [3.6-Methylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2478) mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0° (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 907). — Prismen. Schmilzt bei 181—182° unter Anhydridbildung (F., W.).

Tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_8 = C_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. Bewegliche Flüssigkeit. $K_{p_{14}}$: 226° (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 907).

4. 1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(1) $C_6H_{10}O_8 =$
 $HO_2C \cdot HC \begin{array}{l} \diagup HC \\ \diagdown HC \end{array} \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH(CO_2H)_2 \end{array}$

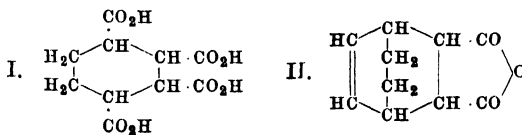
1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-cyanessigsäure-(1)-trimethylester $C_{12}H_{15}O_6N =$
 $(CH_3 \cdot O_2C)_2C_2H_2(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von 1 Mol Natriumcyanessigsäure-methylester auf 2-Methyl-cyclopropan-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester in Methanol (Goss, INGOLD, *Soc.* 1928, 1273). — $K_{p_{20}}$: 200°. — Liefert bei der Einw. von überschüssiger Natrium-methylat-Lösung höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-trimethylester bzw. 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4)-trimethylester (Syst. Nr. 1368a) sowie eine gegen heiße Salzsäure sehr beständige Verbindung vom Schmelzpunkt 186°.

5. Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diessigsäure-(2.3) $C_6H_{10}O_8 =$
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{l} \diagup HC \\ \diagdown HC \end{array} \begin{array}{l} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown \end{array}$

1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-diessigsäure-(2.3)-triäthylester $C_{14}H_{21}O_6N =$
 $(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2)_2C_2H_2(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Entsteht in geringer Menge neben trans-trans-Muconsäurediäthylester beim Kochen von festem β, β' -Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Natrium-cyanessigsäure-äthylester in Alkohol (FARMER, *Soc.* 123, 3333, 3336). — Ziemlich viscoses Öl. $K_{p_{21}}$: 222°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Butyrolacton- β, γ -diessigsäure (?)
 $H_2C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown OC \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ (?) (Syst. Nr. 2621).

4. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_8$.

1. Cyclohexan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) $C_{10}H_{12}O_8$, Formel I. *B.* Durch Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf [3.6-Äthylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Formel II; Syst. Nr. 2478) bei 0° (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 907). Man kocht [3.6-Dicarbäthoxy- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2622) mit Wasser, verdünnt mit Alkohol, hydriert in Gegenwart von kolloidalem Palladium und behandelt das Reaktionsprodukt mit siedender verdünnter Salzsäure (F., W., *Soc.* 1929, 905; vgl. DIELS, ALDER, *B.* 62, 2088; I. G. Farbenind., D.R.P. 526168; *Frdl.* 17, 417). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 168° (Zers.) (F., W.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das entsprechende Dianhydrid (Syst. Nr. 2797) (F., W.).



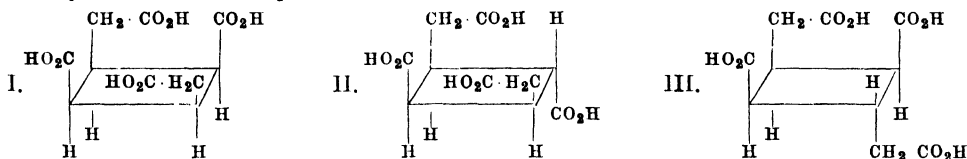
Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = C_6H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. Öl. K_{p15} : 238° (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 906).

2. Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) $C_{10}H_{12}O_8 =$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{matrix} \nearrow CH(CO_2H) \\ \searrow CH(CO_2H) \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution und Konfiguration der nachfolgend beschriebenen Verbindungen vgl. INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1778.

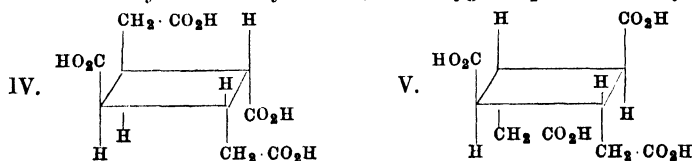
a) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 234° (α -Säure) (H 993). Wird von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* 121, 1778) als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3')-diessigsäure-(2.4') (Formel I) aufgefaßt. — *B.* Beim Behandeln des [Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4)]-dianhydrids vom Schmelzpunkt 235° mit warmer Natronlauge (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1789). — Geht bei längerem Kochen mit Salzsäure oder Eisessig teilweise in die β -Säure (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Dianhydrid vom Schmelzpunkt 235° zurück.

b) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 197° bis 198° (β -Säure) (H 993). Wird von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* 121, 1778) als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3')-diessigsäure-(2.4') (Formel II) aufgefaßt. — *B.* Aus der α -Säure (s. o.) bei längerem Kochen mit Salzsäure oder Eisessig (I., P., TH., *Soc.* 121, 1789). — Ist gegen siedende 20%ige Salzsäure beständig; geht aber bei 5-stdg. Erhitzen mit 30%iger Salzsäure auf 200° in die ϵ -Säure (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Dianhydrid vom Schmelzpunkt 235°.



c) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 186° (γ -Säure) [H 994 als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3 oder 1.2)-diessigsäure-(2.4 oder 3.4) beschrieben]. Zur Konstitution der Säure und des Ausgangsmaterials und zur Auffassung als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3')-diessigsäure-(2.4') (Formel III) vgl. INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1778, 1779. — F: 186° (I., P., TH., *Soc.* 121, 1789). — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° nicht verändert. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein hygroskopisches sirupöses Anhydrid (?).

d) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 207° (δ -Säure) (H 993). Auffassung als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3')-diessigsäure-(2.4') (Formel IV): INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1778. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° nicht verändert (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1789). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein krystallines, stark hygroskopisches Dianhydrid.



e) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 223° (ϵ -Säure). Auffassung als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3')-diessigsäure-(2.4') (Formel V): INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1778. — *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen der β -Säure

(S. 725) mit 30%iger Salzsäure im Rohr auf 200° (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1789). — Krystalle (aus Wasser). F: 223°.

3. **2,2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)** $C_{10}H_{12}O_8 =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{array} C(CH_3)_2$. B. Bei 9-stdg. Kochen des Diamids mit 10%iger Natronlauge (KERR, *Am. Soc.* 51, 618). Aus Dicyannorpinsäure (s. u.) bei 6-stdg. Kochen mit 20%iger Natronlauge (K., *Am. Soc.* 51, 619). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 200°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 200—205° trans-Norpinsäure (S. 525). — Silbersalz. Explodiert beim Erhitzen.

Tetramethylester $C_{14}H_{20}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2 \cdot CH_3)_4$. B. Bei längerem Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem Methyljodid in Äther (KERR, *Am. Soc.* 51, 619). — Öl. $K_{p_{15}}$: 100° (unter geringer Zersetzung).

Monoamid $C_{10}H_{13}O_7N = H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H)(CO \cdot NH_2) \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{array} C(CH_3)_2$. B. Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von heißem Wasser auf das Diamid (KERR, *Am. Soc.* 51, 616, 618). — F: 236°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit konz. Alkalien 2,2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3). — $NH_4C_{10}H_{13}O_7N$. Löslich in Wasser und Monochlorhydrin.

2,2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-diamid-(1.3), Bis-aminofornyl-norpinsäure, Dicarbamylnorpinsäure $C_{10}H_{14}O_6N_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H)(CO \cdot NH_2) \\ \diagdown C(CO_2H)(CO \cdot NH_2) \end{array} C(CH_3)_2$. B. Neben Dicyannorpinsäure bei 2-stdg. Kochen von Dicyannorpinimid (Syst. Nr. 3369) mit ca. 2%iger Natronlauge; die Ausbeute an Diamid nimmt bei längerem Kochen zu (KERR, *Am. Soc.* 51, 617). — Tafeln. F: 190° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser das Ammoniumsalz des Monoamids (s. o.). Beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge entsteht 2,2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3).

2,2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dinitril-(1.3), Dicyannorpinsäure $C_{10}H_{10}O_4N_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CN)(CO_2H) \\ \diagdown C(CN)(CO_2H) \end{array} C(CH_3)_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle mit 1 $CH_3 \cdot CO_2H$ (aus Eisessig); lösungsmittelfreie Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 225° bis 226° (Zers.) (KERR, *Am. Soc.* 51, 618). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge 2,2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3).

Dicyannorpinsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CN)(CO_2 \cdot CH_3) \\ \diagdown C(CN)(CO_2 \cdot CH_3) \end{array} C(CH_3)_2$. B. Aus dem Silbersalz der Dicyannorpinsäure und überschüssigem Methyljodid in siedendem Äther (KERR, *Am. Soc.* 51, 618). — Prismen (aus Äther). F: 139—140°.

4. **3,4-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)** $C_{10}H_{12}O_8 =$

$CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} | \\ C(CO_2H)_2 \end{array} C(CH_3)_2$. B. Durch Verseifung des Tetraäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Dampfbad (VOGEL, *Soc.* 1927, 1992). — Krystalle (aus Äther + Petroläther) oder Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 138—139° (nach leichtem Sintern bei 80°). — Liefert beim Erhitzen auf 180° cis- und trans-3,4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2).

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. B. Durch Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des 2,3-Dimethyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylesters in Äther (VOGEL, *Soc.* 1927, 1991). — Öl. $K_{p_{15}}$: 208—210°. D_4^{16} : 1,1216. n_D^{17} : 1,4557. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft etwas dunkel.

5. **2,4-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)** $C_{10}H_{12}O_8 =$

$(HO_2C)_2C \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \\ \diagdown CH(CH_3) \end{array} C(CO_2H)_2$.

Tetranitril, 2,4-Dimethyl-1.1.3.3-tetracyan-cyclobutan $C_{10}H_8N_4 = (CH_3)_2C_4H_2(CN)_4$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — B. Aus Malonitril und Acetaldehyd in Gegenwart von wenig Piperidin bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad (DIELS, GÄRTNER, KAAOK, *B.* 55, 3444). — Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). F: 184—185°. Sehr leicht löslich in warmem Acetonitril, Eisessig und Essigester, viel schwerer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther und Benzol. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge unter Ammoniak-Entwicklung.

5. Tetracarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_8$.

Cycloheptan-tetracarbonsäure - (1.2.4.6) $C_{11}H_{14}O_8$, s. $HO_2C \cdot \overset{\overset{H_2C}{|}}{HC} \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{H_2C}{|}}{CH} \cdot CO_2H$
nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Cycloheptan-hexa-
carbonsäure (S. 738) mit Wasser und einer Spur Salzsäure (MEER-
WEIN, *J. pr.* [2] 104, 176, 200). — Krystalle (aus Eisessig oder $HO_2C \cdot \overset{\overset{H_2C}{|}}{HC} \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{H_2C}{|}}{CH} \cdot CO_2H$
Ameisensäure). F: 233°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwerer in Aceton,
Eisessig und Ameisensäure. — Geht bei längerem Erhitzen auf 220—230° oder beim Kochen mit
Acetylchlorid in ein Dianhydrid über.

6. Tetracarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_8$.

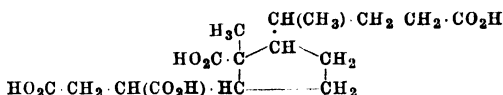
Cyclobutan-dicarbonsäure - (1.3) - di- $[\alpha$ -propionsäure] - (2.4) $C_{12}H_{16}O_8 =$
 $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot HC \begin{matrix} \swarrow CH(CO_2H) \\ \searrow CH(CO_2H) \end{matrix} \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der höherschmelzenden Form bei 24-stdg. Kochen von 1.3-Dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-di- $[\alpha$ -propionsäure]-(2.4)-tetraäthylester mit 20%iger Salzsäure; zur Trennung der Isomeren kocht man das Reaktionsgemisch mit Acetylchlorid, wobei die höherschmelzende Form unverändert bleibt, und regeneriert die niedrigerschmelzende Form durch Aufbewahren des erhaltenen Anhydrids an feuchter Luft (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1787). — Krystalle (aus Äther). F: 144—145°. — Ist gegen kalte alkalische Permanganat-Lösung beständig.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle (aus Eisessig). F: 251° (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1787). — Ist gegen kalte alkalische Permanganat-Lösung beständig.

7. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{24}O_8$.

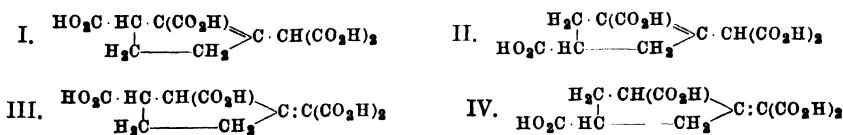
Tetracarbonsäure $C_{16}H_{24}O_8$ aus Brenzdesoxybiliansäure, s. nebenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

**2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.****1. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_8$.**

1. Cyclohexen-(5)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), 3,6-Dicarboxy- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure $C_{10}H_{10}O_8 =$
 $HC \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$
 $HC \begin{matrix} \parallel \\ \parallel \end{matrix} \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C_6H_6$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf [3,6-Dicarboxy- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2622) (FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 905; vgl. DIELS, ALDER, *B.* 62, 2088; I. G. Farbenind., D.R.P. 526168; *Frld.* 17, 417). — Prismen. F: 75° (F., W.). — Beim Behandeln mit Brom und Diäthylamin oder Pyridin und Verseifen des entstandenen Esters erhält man Cyclohexadien-(4.6)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (?) (S. 730) (F., W.).

2. 2,3 (oder 2,4) -Dicarboxy- Δ^1 -cyclopentenylmalonsäure oder 2,3 (oder 2,4) -Dicarboxy-cyclopentylidenmalonsäure $C_{10}H_{10}O_8$, Formel I oder II bzw. III oder IV.



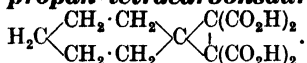
Tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C_6H_6$ oder $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C_6H_6$: $C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Kondensation von Itaconsäurediäthylester oder von Citraconsäurediäthylester mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 80° oder bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol (INGOLD, SHOPPEE, THORPE, *Soc.* 1926, 1485). — Kp_{16} : 240—245°. n_D^{20} : 1,4672. D : 1,1327. — Liefert bei der Verseifung ein sirupöses Gemisch von Säuren.

3. **Dicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')** $C_{10}H_{10}O_8 =$

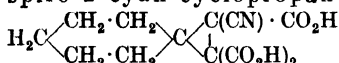
$HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot HC \quad CH \cdot CO_2H \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \cdot HO_2C \cdot HC \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot CO_2H \quad CH \cdot CO_2H \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$. B. Beim Erhitzen der festen Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3') (S. 739) mit Wasser im Rohr auf 180° (FARMER, Soc. 123, 3336, 3340). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: $105-107^\circ$.

4. **Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3)** $C_{10}H_{10}O_8 =$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \cdot CH \cdot CO_2H$ (?) (E I 434). Ist als Cyclopentanol-(5)-tricarbonsäure-(1.2.4)-essigsäure-(3) $C_{10}H_{12}O_9$ zu formulieren (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, Soc. 1936, 146, 151). Entsprechendes gilt auch für den Tetramethylester $C_{14}H_{16}O_8$ (E I 434) und den Tetraäthylester $C_{18}H_{20}O_8$ (E I 434).

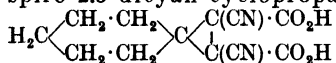
2. **Tetracarbonsäuren** $C_{12}H_{14}O_8$.1. **1.1-Pentamethylen-cyclopropan-tetracarbonsäure-(2.2.3.3), [Cyclopropan-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1')** $C_{12}H_{14}O_8 =$ 

Mononitril, 1.1-Pentamethylen-3-cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3), Cyclohexan-spiro-2-cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.3.3) $C_{12}H_{13}O_6N =$

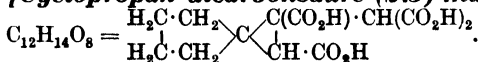


B. Beim Verseifen von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) oder deren Imid (Syst. Nr. 3369) mit überschüssiger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, Soc. 119, 1328). — Prismen (aus Wasser). F: 169° (Zers.). — Saures Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 237° (Zers.).

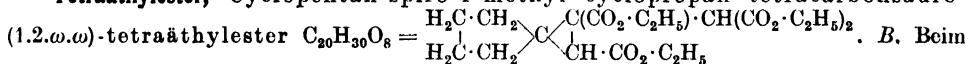
Dinitril, 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), Cyclohexan-spiro-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{12}H_{12}O_4N_2 =$



B. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid mit 3 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, Soc. 119, 1327). — Tafeln (aus verd. Alkohol). — F: 207° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2622). Beim Verseifen mit überschüssiger Kalilauge entsteht 1.1-Pentamethylen-3-cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3).

2. **1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2), [Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)]-cyclopentan-spiran-(1.1')**

Tetraäthylester, Cyclopentan-spiro-1-methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-



B. Beim Kochen von Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol (INGOLD, LANFAR, THORPE, Soc. 123, 3142, 3147). — Öl. K_{p11} : $245-253^\circ$. — Geht beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung in die Natriumverbindung des 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (Syst. Nr. 1369) über. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 75° : I., L., TH., Soc. 123, 3148.

3. **Tetracarbonsäuren** $C_{13}H_{16}O_8$.3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) $C_{13}H_{16}O_2N_4 =$

$H_2C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C(CH_3) \cdot CH \quad C[CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2]_2 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$. B. Neben dem Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids durch Einw. von Ammoniak auf 3-Methyl- $\Delta^{2,6}$ -cyclohexadienylcyanessigsäure-methylester oder auf höher- oder niedriger-schmelzenden [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester (FARMER, ROSS, Soc. 1926, 1577) sowie durch Einw. von Cyanessigsäuremethylester auf höherschmelzenden 3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenyliden-cyanessigsäure-methylester in alkoh. Ammoniak bei 0° (F., R.). — Krystalle. F: 275° . Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{22}O_8$.**Dicyclopentyl-bis-cyanessigsäure-(1.1')-diäthylester** $C_{20}H_{28}O_4N_2 =$

$$\left[\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \right] C \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \Bigg]_2$$

. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt.

— *B.* Durch Reduktion von Cyclopentylidencyanessigester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* 1928, 2021). — Sehr viscoses, rotbraunes Öl.

5. Tetracarbonsäuren $C_{18}H_{26}O_8$.**Dicyclohexyl-bis-cyanessigsäure-(1.1')-diäthylester** $C_{22}H_{32}O_4N_2 =$

$$\left[\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right] C \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \Bigg]_2$$

. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VOGEL, *Soc.* 1928, 2023). — F: 87°. Löslich in Methanol.

6. Tetracarbonsäuren $C_{20}H_{30}O_8$.**Dicycloheptyl-bis-cyanessigsäure-(1.1')-diäthylester** $C_{24}H_{36}O_4N_2 =$

$$\left[\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right] C \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \Bigg]_2$$

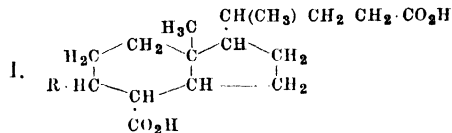
. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VOGEL, *Soc.* 1928, 2025). — Krystalle. F: 74°.

7. Tetracarbonsäuren $C_{21}H_{32}O_8$.**Tetracarbonsäure** $C_{21}H_{32}O_8$ **aus Cholesterin**, Formel I $\left[R = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \\ | \\ HO_2C \end{array} \right] C(CH_3) -$

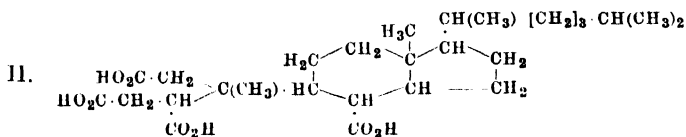
s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

8. Tetracarbonsäuren $C_{22}H_{34}O_8$.**Tetracarbonsäure** $C_{22}H_{34}O_8$ **aus Cholesterin**, Formel I
$$\left[R = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ HO_2C \end{array} \right] C(CH_3) -$$

, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

**9. Tetracarbonsäuren** $C_{23}H_{36}O_8$.**Tetracarbonsäure** $C_{23}H_{36}O_8$ **aus Chenocholeoidansäure**, Formel I
$$\left[R = \begin{array}{c} HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ HO_2C \end{array} \right] C(CH_3) -$$

, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

10. Tetracarbonsäuren $C_{27}H_{44}O_8$.**Tetracarbonsäure** $C_{27}H_{44}O_8$ **aus 3-Chlor-cholestanon-(6)**, Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

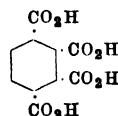
Cyclohexadien - (4.6) - tetracarbonsäure - (1.2.3.4) (?), 3.6-Dicarboxy- $\Delta^{1,5}$ -dihydrophthalsäure (?) $C_{10}H_8O_8 = \begin{array}{c} HC:C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \\ HC:C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$. B. Durch aufeinander-

folgende Behandlung von Cyclohexen-(5)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester mit Brom und mit Diäthylamin oder Pyridin und Verseifung des entstandenen Esters (FARMER, WARREN, Soc. 1929, 905). — Prismen (aus Wasser). F: 241° (Zers.).

4. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_8O_8$.

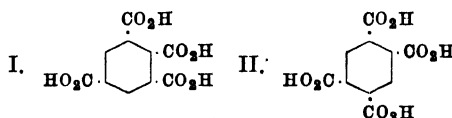
1. **Benzol-tetracarbonsäure - (1.2.3.4), „Mellophansäure“¹⁾** $C_{10}H_6O_8$, s. nebenstehende Formel (E I 435; vgl. H 997). Zur Konstitution vgl. SMITH, BYRKIT, *Am. Soc.* 55 [1933], 4306. — B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von mit Benzol unter Druck extrahierter Durham-Steinkohle mit alkal. Permanganat-Lösung im Autoklaven bei 70° (BONE, QUARENDON, *Pr. roy. Soc. [A]* 110, 541; C. 1926 I, 2860). — *Darst.* Durch Oxydation von 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (SCHROETER, B. 57, 2027, 2031). — Schmilzt im offenen Röhrchen bei 238—242° (Zers.), im geschlossenen Röhrchen bei 264—267° (Zers.) (SCH.). — Bariumsalz. Krystallisiert mit 6 H₂O, von denen 4 leicht, die beiden übrigen schwer entweichen (SCH.).



Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$ (E I 435). Nadeln (aus Wasser). F: 129° (WARNAT, B. 58, 2773; SPÄTH, HOLTER, POSEGA, B. 61, 327), 131—133° (SMITH, CARLSON, *Am. Soc.* 61 [1939], 291). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (W.).

2. **Benzol-tetracarbonsäure - (1.2.3.5), „Prehnitsäure“¹⁾** $C_{10}H_6O_8$, Formel I (E I 435; vgl. H 997). Zur Konstitution vgl. noch SMITH, BYRKIT, *Am. Soc.* 55 [1933], 4306.

3. **Benzol-tetracarbonsäure - (1.2.4.5), Pyromellitsäure** $C_{10}H_6O_8$, Formel II (H 997; E I 435). B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von α,β -Dibrom-glutar-säure oder von α (oder γ)-Brom-glutaconsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge



(FARMER, INGOLD, Soc. 119, 2011, 2017, 2020). Durch Behandlung von technischem Xylol (Kp: 137—142°) mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, Reduktion nach CLEMMENSEN, nochmalige Acetylierung und Reduktion und nachfolgende Oxydation des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,32) bei 200° (PHILIPPI, A. 428, 300, 306). Durch Bromierung von technischem Xylol in Gegenwart von Jod, Erhitzen der erhaltenen Dibromxylol mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin auf 200°, Verseifung der gebildeten Dinitrile mit siedender 70%iger Schwefelsäure und nachfolgende Oxydation mit Permanganat-Lösung in der Wärme (DE DIESBACH, SCHMIDT, DECKER, *Helv.* 6, 549). Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei aufeinanderfolgender Oxydation von 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen mit schwach sodaalkalischer und mit schwefelsaurer Permanganat-Lösung in der Wärme (v. BRAUN, LEMKE, B. 57, 681; vgl. SCHROETER, B. 57, 2009, 2023). In ca. 80%iger Ausbeute beim Erhitzen von 1.5-Dimethyl-4-äthyl-2-acetyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,32) auf 200° (PHILIPPI, A. 428, 305). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von Retenchinon (E II 7, 748) und von Abietinsäure (S. 428) mit Braunstein, Schwefelsäure und Essigsäure (RUZICKA, SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1094, 1095). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Braunkohle in Gegenwart von Sodalösung bei 200° (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 209; C. 1922 IV, 1064; FI., SCH., TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 254, 260; C. 1922 IV, 1065) und bei der Oxydation von Huminstoffen („Ulminen“) aus englischer Steinkohle mit Wasserstoffperoxyd

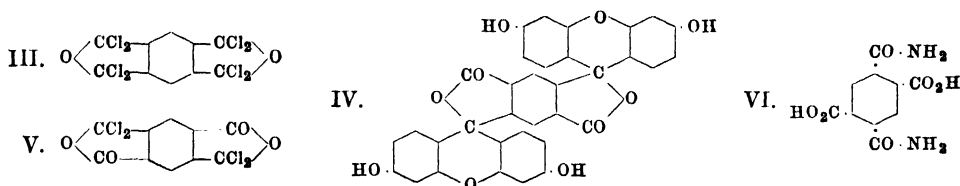
¹⁾ Um den Zusammenhang zwischen „Prehnitsäure“ und dem als 1.2.3.4-Tetramethylbenzol erkannten „Prehnitol“ auch in der Nomenklatur auszudrücken, schlugen L. I. SMITH, BYRKIT (*Am. Soc.* 55 [1933], 4306) vor, Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) als Prehnitsäure, Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) als Mellophansäure zu bezeichnen (vgl. a. z. B. R. C. SMITH, TOMARELLI, HOWARD, *Am. Soc.* 61 [1939], 2399; CAMPBELL, TODD, *Am. Soc.* 62 [1940], 1291; FISHER, CLAPP, *Am. Soc.* 63 [1941], 321); es erscheint jedoch zweckmäßiger, den Gebrauch der Namen Mellophansäure und Prehnitsäure überhaupt zu vermeiden.

(FRANCIS, WHEELER, *Soc.* 127, 2243). — Darstellung durch Destillation von mellitsaurem Natrium mit konz. Schwefelsäure: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 125.

Das Dihydrat schmilzt bei 242° (FARMER, INGOLD, *Soc.* 119, 2014); die wasserfreie Säure sintert bei 260° und schmilzt bei 279° (FLEISCHER, SIEFERT, *A.* 422, 301; *B.* 53, 1258). — Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr auf 200—210° ein Oktachlortetrahydrodifuranobenzol („symm. Pyromellitsäure-oktachlorid“) (Formel III; Syst. Nr. 2673) (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 447). Kondensiert sich mit 4 Mol Resorcin bei 160° zu „Difluorescein“ (Formel IV; Syst. Nr. 3013) (DUTT, *Soc.* 1926, 1180). — Mikrochemischer Nachweis in Form des Anhydrids und verschiedener Salze: BEHRENS-KLEY, *Organische mikrochemische Analyse* [Leipzig 1922], S. 398.

$\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8$. Krystalle (aus Wasser) (LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 126). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: L., SCH., *Z. anorg. Ch.* 117, 130.

Pyromellitsäure - tetraäthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (H 998). B. Entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen von Meso- α,α' -dibrom-glutarsäure-diäthylester mit überschüssigem Diäthylamin (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* 59, 1957). — F: 54° (v. B., LEMKE, *B.* 57, 682).

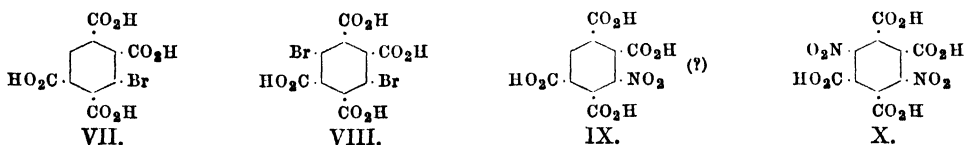


Normales Pyromellitsäure-tetrachlorid $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_4 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{COCl})_4$ (H 998). Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100—110° in asymm. Pyromellitsäure-tetrachlorid (Formel V; Syst. Nr. 2764) um (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 447).

Pyromellitsäure-diamid-(1.4) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$, Formel VI. B. Beim Erwärmen von Pyromellitsäure-diimid (Syst. Nr. 3632) mit Natronlauge (SCHROETER, *B.* 57, 2024). Aus asymm. Pyromellitsäure-tetrachlorid (Formel V; Syst. Nr. 2764) beim Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung und Ansäuern der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* 10, 448). Beim Behandeln von asymm. oder normalem Pyromellitsäure-tetrachlorid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (DE D., G.). — Niederschlag. Löslich in Sodalösung (DE D., G.). — Geht oberhalb 200° wieder in Pyromellitsäure-diimid über (DE D., G.). — Ammoniumsalz. Löslich in Wasser (DE D., G.). — Natriumsalz $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$. Krystalle. Schwer löslich in Natronlauge (SCH.).

3-Brom-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Brompyromellitsäure $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{Br}$, Formel VII. B. Beim Erhitzen von 2-Brom-1.3-dimethyl-4.6-diäthyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,3) im Rohr auf 170—190° (PHILIPPI, SEKA, *M.* 45, 270). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 240° und 265° (Zers.). — Liefert bei der Vakuumsublimation bei 260—280° oder besser beim Lösen in heißem Acetanhydrid Brompyromellitsäure-dianhydrid.

3.6 - Dibrom - benzol - tetracarbonsäure - (1.2.4.5), Dibrompyromellitsäure $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8\text{Br}_2$, Formel VIII. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-2.5-diäthyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,35) auf 140—170° (PHILIPPI, *A.* 428, 313). In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf 4.6-Diäthyl-m-xylol (E II 5, 341), zuletzt bei 110°, und nachfolgenden Oxydation mit Salpetersäure bei 220° (PH., SEKA, *M.* 45, 269). — Krystalle (aus Äther). Färbt sich bei 170° dunkel und schmilzt bei 215—220° (Zers.) (PH.).



3-Nitro-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Nitropyromellitsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_{10}\text{N}$, Formel IX. Über Bildung von Nitropyromellitsäure(?) bei der Nitrierung von 1.4-Dimethyl-5-äthyl-2-acetylbenzol mit Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgenden Oxydation mit Salpetersäure bei 160° bis 170° vgl. PHILIPPI, *A.* 428, 309.

3.6 - Dinitro - benzol - tetracarbonsäure - (1.2.4.5), Dinitropyromellitsäure $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_{12}\text{N}_2$, Formel X (H 998). Über Bildung bei der Nitrierung von 1.4-Dimethyl-5-äthyl-2-acetylbenzol mit Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgenden Oxydation mit Salpetersäure bei 190° vgl. PHILIPPI, *A.* 428, 310.

2. Tetracarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_8$.

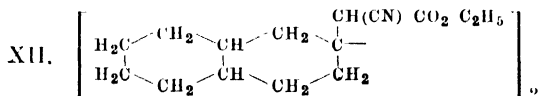
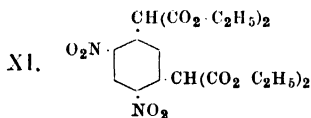
4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-dimalonsäure-tetraäthylester $C_{20}H_{24}O_{12}N_2$, Formel XI (E I 436). *B.* Durch 12-stdg. Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natriummalonester in Benzol (DAVIES, HICKOX, *Soc.* 121, 2651). — Liefert beim Erhitzen mit einem Gemisch aus 2 Vol. Eisessig, 1 Vol. Wasser und 1 Vol. konz. Schwefelsäure 4.6-Dinitro-m-phenylen-diessigsäure.

3. Tetracarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_8$.

2-Phenyl-propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester, Benzylidendimalonsäure-tetraäthylester $C_{21}H_{26}O_8 = (C_6H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 999). Bei der Einw. von Benzalchlorid oder -bromid auf die Dinatriumverbindung entsteht Benzalmalonester (BACHER, *J. pr.* [2] 120, 307).

4. Tetracarbonsäuren $C_{14}H_{14}O_8$.

β -Benzyl- α,α' -dicyan-glutarsäure-diamid, β -Phenäthyliden-bis-cyanacetamid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Schütteln von Cyanacetamid mit Phenylacetaldehyd in verd. Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge oder Piperidin, neben anderen Produkten (KON, STEVENSON, *Soc.* 119, 93; ST., THORPE, *Soc.* 121, 1720). — Nadeln. F: 249° (Zers.) (ST., TH.). — Liefert beim Kochen mit ca. 30%iger Salzsäure oder 45%iger Schwefelsäure β -Benzyl-glutarsäure (ST., TH.).

**5. Tetracarbonsäuren $C_{28}H_{38}O_8$.**

Bis-trans-dekahydronaphthyl-(2.2')-bis-cyanessigsäureäthylester-(2.2') $C_{30}H_{44}O_4N_2$, Formel XII. Das Mol.-Gew. wurde in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* Neben überwiegenden Mengen trans-Dekalyl-(2)-cyanessigsäureäthylester bei der Reduktion von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigsäureäthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* 1928, 2027). — Viscoses gelbes Öl.

5. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$.**1. Tetracarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_8$.**

β -Benzyl- α (oder γ)-aminoformyl- γ (oder α)-cyan-glutaconsäure- α -methylester- γ -äthylester $C_{17}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β -Äthoxy- γ -phenyl- α -cyan-crotonsäure-äthylester und Natriumcyanessigsäuremethylester in Methanol oder aus β -Äthoxy- γ -phenyl- α -cyan-crotonsäure-methylester und Natriumcyanessigsäureäthylester in absol. Alkohol; man behandelt die entstandene Additionsverbindung mit verd. Salzsäure (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 319; C. 1929 I, 989). — Schmilzt unscharf bei 115°.

β -Benzyl- α (oder γ)-aminoformyl- γ (oder α)-cyan-glutaconsäure-diäthylester $C_{18}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β -Äthoxy- γ -phenyl- α -cyan-crotonsäureäthylester und Natriumcyanessigester in absol. Alkohol; man behandelt die entstandene Additionsverbindung mit verd. Salzsäure (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 317; C. 1929 I, 989). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

2. Tetracarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_8$.

β -Styryl- α,α' -dicyan-glutarsäure-diamid, Cinnamyliden-bis-cyanacetamid $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH[CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* In geringer Menge neben Cinnamylidencyanacetamid bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Zimtaldehyd in verd. Kalilauge (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* 123, 3138). In 15—20%iger Ausbeute beim Aufbewahren einer mit etwas Diäthylamin versetzten alkoholischen Lösung von Cinnamylidencyanacetamid und Cyanacetamid (C., D., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Unlöslich in Benzol.

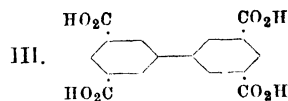
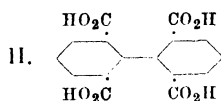
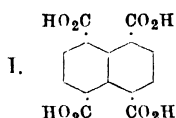
6. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8$.

Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{14}H_8O_8$, Formel I (H 1002; E I 437). *B. und Darst.* Aus Pyren durch Oxydation mit Chromschwefelsäure und weitere Oxydation des entstandenen Pyrenchinons (vgl. E II 7, 757) mit alkal. Chlorkalk-Lösung (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 212). Darstellung durch Erwärmen von 3.5.8.10-Tetrachlor-pyren (E II 5, 610) mit rauchender Schwefelsäure und nachfolgende Oxydation mit Salpeterschwefelsäure: FIERZ-DAVID, BLANGEY, Grundlegende Operationen, S. 211. Durch Oxydation von 6.7-Äthylen-perinaphthindenon (E II 7, 449) mit Chromsäure in Eisessig (I. G. Farbenind., D.R.P. 489571; C. 1930 II, 468; *Frdl.* 16, 525). Aus 6.7-Äthylen-perinaphthindandion-(1.3) (E II 7, 741) durch Oxydation mit verd. Salpetersäure im Rohr bei 150° (FLEISCHER, HITTEL, WOLFF, B. 53, 1851) oder besser durch Erwärmen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 439511; C. 1927 I, 1512; *Frdl.* 15, 294).

7. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_8$.

1. Diphenyl-tetracarbonsäure - (2.6.2'.6') $C_{16}H_{10}O_8$, Formel II (E I 437). Liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd Fluorenon (R. MEYER, W. MEYER, TAEGER, B. 53, 2040). Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150—200° nicht verändert.



2. Diphenyl-tetracarbonsäure - (3.5.3'.5') $C_{16}H_{10}O_8$, Formel III. *B.* Durch Verseifung des Tetramethylesters oder des Tetraäthylesters mit Alkalilauge (BURTON, KENNER, Soc. 123, 1045). — Prismen (aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser gefällt). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert.

Tetramethylester $C_{30}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Jod-isophtalsäure-dimethylester mit Kupferpulver auf 220—250° (BURTON, KENNER, Soc. 123, 1045). — Prismen (aus Benzol). F: 209°.

Tetraäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Tetramethylester (BURTON, KENNER, Soc. 123, 1045). — Prismen (aus Benzol). F: 146—147°.

Tetrachlorid $C_{16}H_6O_4Cl_4 = (ClOC)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(COCl)_2$. Prismen (aus Benzol). F: 128° (BURTON, KENNER, Soc. 123, 1045).

Tetraamid $C_{16}H_{14}O_4N_4 = (H_2N \cdot CO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2)_2$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° (BURTON, KENNER, Soc. 123, 1045). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. Tetracarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_8$.

α,α' -Bis-[4-nitro-phenyl]- α,α' -dicyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{22}H_{16}O_8N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (FAIRBOURNE, FAWSON, Soc. 1927, 49). — *B.* Aus 4-Nitro-phenylcyanessigsäure-äthylester durch Einw. von Oxydationsmitteln wie Chromsäure in siedendem Eisessig (F., F., Soc. 1927, 49), Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig oder heißer 20%iger Salpetersäure (F., F., Soc. 1928, 1080) oder durch Erwärmen der Silberverbindung mit äther. Jodlösung (F., F., Soc. 1927, 49). — Nadeln (aus Eisessig). F: 209°. Ändert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge mehrmals die Farbe. — Beständig gegen heiße konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure (F., F., Soc. 1927, 49).

α,α' -Bis-[2.4-dinitro-phenyl]- α,α' -dicyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{22}H_{16}O_{12}N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus der Silberverbindung des 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäureäthylesters beim Kochen mit Alkohol oder mit alkoh.

Jodlösung und bei der Umsetzung mit [2.4-Dinitro-phenyl]-chlorocyanessigsäureäthylester in siedendem Alkohol (FAIRBOURNE, FAWSON, Soc. 1928, 1079). — Tafeln (aus Eisessig). F: 156°. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine rote Färbung.

3. Tetracarbonsäuren $C_{20}H_{18}O_8$.

1. **2.4-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.3.4)** $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

2.4-Diphenyl-1.3.4-tricyan-butan-carbonsäure-(1), β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-n-valeriansäure $C_{20}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HENZE, J. pr. [2] 119, 159, 161. — B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium und Kaliumcyanid in Wasser auf Benzaldehyd (H., J. pr. [2] 113, 212, 213). Neben einer Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$ (S. 640) beim Schütteln eines Gemisches aus 50 g α -Cyanzimtsäure, 11,5 g Natriumhydroxyd, 37,6 g Kaliumcyanid und ca. 300 cm³ Eiswasser und Erwärmen des beim Ansäuern ausfallenden Produkts mit Methanol bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (H., J. pr. [2] 119, 161). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle mit 1 $C_6H_5O_2$ (aus Essigester); krystallisiert auch mit anderen Lösungsmitteln. Sintert bei 145°; zersetzt sich bei 167° (H., J. pr. [2] 113, 213). Löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig, Essigester und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser; löslich in Sodalösung (H., J. pr. [2] 113, 213, 214).

Liefert beim Erhitzen auf 160—170° oder beim Kochen mit Eisessig und etwas Zinkacetat oder mit Isoamylacetat niedrigerschmelzendes und geringere Mengen höherschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan (S. 720) (HENZE, J. pr. [2] 113, 217; 119, 163, 164). Wird durch Permanganat in Sodalösung unter Bildung von Benzoesäure (?) oxydiert (H., J. pr. [2] 113, 218). Gibt bei der Verseifung mit Barytwasser eine Verbindung $C_{18}H_{16}O$ (s. u.) (H., J. pr. [2] 119, 162). Beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Natronlauge entstehen niedrigerschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan und eine Säure vom Schmelzpunkt 138°, die beim Kochen mit Eisessig und Zinkacetat ebenfalls in niedrigerschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan übergeht (H., J. pr. [2] 119, 163). — Färbt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot. Bei der Einw. verschiedener Oxydationsmittel in salzsaurer Lösung entsteht ein roter, in Isoamylalkohol löslicher Farbstoff (H., J. pr. [2] 113, 215). Gibt mit salpetriger Säure einen gelbroten Niederschlag (H., J. pr. [2] 113, 215). Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid bei 152° schmelzende Nadeln (H., J. pr. [2] 113, 216). — Fällung durch Schwermetallsalze: H., J. pr. [2] 113, 215. — Ammoniumsalz $NH_4C_{20}H_{14}O_2N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 138° (H., J. pr. [2] 113, 215). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{20}H_{15}O_2N_3$ s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Verbindung $C_{18}H_{16}O$. B. Beim Behandeln von β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-n-valeriansäure mit Barytwasser (HENZE, J. pr. [2] 119, 162). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Säuren und Alkalien; beständig gegen konz. Schwefelsäure. — Liefert bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_{18}H_{16}OBr$ (Nadeln; F: 119°).

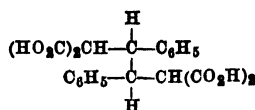
2. **1.3 - Diphenyl - butan - tetracarbonsäure - (1.2.2.4)** $C_{20}H_{18}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan-carbonsäure-(2)(?) $C_{20}H_{15}O_2N_3 = NC \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN(?)$. Zur Konstitution vgl. HENZE, J. pr. [2] 119, 158, 159. — B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Wasser (HENZE, J. pr. [2] 113, 212, 221, 222; 119, 164). — Nicht isoliert. Gibt beim Kochen mit Anilin in Alkohol eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_2N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{28}H_{22}O_2N_4$. B. s. o. — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 169° (Zers.) (HENZE, J. pr. [2] 113, 222). Sehr schwer löslich in Alkohol und Essigester; leicht löslich in Alkalien. — Wird durch heißes Wasser, durch konz. Salzsäure oder durch siedende verdünnte Schwefelsäure zersetzt (H., J. pr. [2] 113, 222). Läßt sich aus Eisessig unverändert umkrystallisieren; beim Kochen mit Zinkacetat und Eisessig erhält man höherschmelzendes und geringere Mengen niedrigerschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan (S. 720) (H., J. pr. [2] 113, 222, 223; 119, 164).

3. **2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4), β,β' -Diphenyl- α,α' -dicarboxy-adipinsäure** $C_{20}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

a) **Höherschmelzende Form, racemische 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)** $C_{20}H_{18}O_8$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Tetraäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, Soc. 1928, 1019). — F: 219° bis 220° (Zers.).



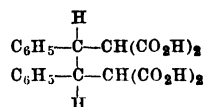
Tetramethylester $C_{24}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben Benzylmalonsäure-dimethylester und dem Tetramethylester der niedrigerschmelzenden Form durch Reduktion von Benzylidenmalonsäure-dimethylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (BACHÉR, *B.* 61, 544, 545) oder besser in Methanol oder in Alkohol + Äther (B., *J. pr.* [2] 120, 311, 328). Beim Behandeln von Benzylidenmalonsäure-dimethylester mit 1 Äquivalent Kalium in siedendem Toluol in Wasserstoff-Atmosphäre und Zersetzen der erhaltenen Kaliumverbindung mit angesäuertem Wasser (B., *J. pr.* [2] 120, 314, 331). Trennung der Isomeren erfolgt durch Extraktion mit siedendem Äther, in dem der meso-Ester leicht löslich ist (B., *B.* 61, 546; *J. pr.* [2] 120, 329). — Krystalle (aus Methanol oder aus Benzol + Ligroin). *F*: 167—168° (B., *B.* 61, 546). — Liefert beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 230° hochschmelzende β, β' -Diphenyl-adipinsäure (B., *J. pr.* [2] 120, 330).

Tetraäthylester $C_{28}H_{24}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzylmalonsäure-diäthylester und dem Tetraäthylester der niedrigerschmelzenden Form bei der Reduktion von Benzylidenmalonsäure-diäthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther; man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus absol. Alkohol (VOGEL, *Soc.* 1928, 1019). — Krystalle (aus absol. Alkohol). *F*: 88°. — Die beim Behandeln mit Natriummethylat in Äther entstehende Dinatriumverbindung $Na_2C_{28}H_{22}O_8$ gibt bei der Einw. von Brom in Äther racemischen 1.4-Dibrom-2.3-diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester.

1.4-Dibrom-2.3-diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester $C_{28}H_{22}O_8Br_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des racemischen 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylesters in Äther (VOGEL, *Soc.* 1928, 1020). — Tafeln (aus Essigester). *F*: 180°.

b) Niedrigerschmelzende Form, meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4) $C_{20}H_{18}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.*

Durch Verseifung des Tetraäthylesters mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, *Soc.* 1928, 1020). — *F*: 182—183°.



Tetramethylester $C_{24}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. beim Tetramethylester der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Methanol). *F*: 163—164° (BACHÉR, *B.* 61, 546). In Äther leichter löslich als der Tetramethylester der höherschmelzenden Form. — Gibt bei der Einw. von Natriummethylat in Toluol oder Xylol in der Kälte eine Dinatriumverbindung, die bei der Einw. von Brom in Toluol + Xylol in 3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester (s. u.) übergeht (B., *B.* 61, 546; *J. pr.* [2] 120, 329).

Tetraäthylester $C_{28}H_{24}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. beim Tetraäthylester der höherschmelzenden Form. — Nicht rein isoliert. Zähflüssiges rotes Öl. — Die beim Behandeln mit Natriummethylat in Äther entstehende gelbliche Dinatriumverbindung $Na_2C_{28}H_{22}O_8$ gibt bei der Einw. von Brom in Äther, Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit alkoholischer Kalilauge und thermischen Zersetzung der entstandenen Säure bei 280° dl- ζ -Truxinsäure (S. 681) (VOGEL, *Soc.* 1928, 1021; vgl. dazu BACHÉR, *J. pr.* [2] 120, 322 Anm. 2).

8. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$.

3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dimethylester-(1.2) $C_{22}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot HC - C(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen des Tetramethylesters mit 15%iger $C_6H_5 \cdot HC - C(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ methylalkoholischer Kalilauge, Ansäuern der Lösung und nachfolgendem Kochen mit 10%iger Natronlauge (BACHÉR, *J. pr.* [2] 120, 322, 329; vgl. B., *B.* 61, 547). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 203—205° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ζ -Truxinsäure-dimethylester und geringe Mengen δ -Truxinsäure-dimethylester (B., *J. pr.* [2] 120, 321, 329).

3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester $C_{24}H_{24}O_8 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_4$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine Suspension der Dinatriumverbindung des meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylesters in Toluol + Xylol (BACHÉR, *B.* 61, 546; *J. pr.* [2] 120, 329). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 148°. Ist gegen Permanganat gesättigt.

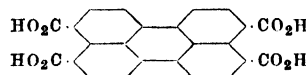
9. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_8$.

2,4-Diphenyl - cyclobutan - bis - methylenmalonsäure-(1.3), Bis-cinnamal-malonsäure $C_{24}H_{20}O_8 = (HO_2C)_2C:CH:HC \begin{smallmatrix} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{smallmatrix} CH:CH:C(CO_2H)_2$ (H 1005; E I 439).

Darst. Durch 6—7-stdg. Sonnenbestrahlung einer Suspension von 30 g Cinnamalmalonsäure in 4—5 Liter salzsäurehaltigem Wasser (STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr.* [2] 110, 144). — F: 195° (Zers.). — Depolymerisiert sich teilweise beim Kochen mit Chloroform.

10. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_8$.

Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) $C_{24}H_{12}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-diimid (Syst. Nr. 3632) mit konz. Schwefelsäure auf ca. 200° (KALLE & Co., D.R.P. 394 794; *Frdl.* 14, 482). Durch Oxydation von 3,4;9,10-Dimalonyl-perylen (E II 7, 875) mit warmer alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung oder mit siedender Chromschwefelsäure (K. & Co., D.R.P. 408 513; *Frdl.* 14, 483). Durch Oxydation von 3,10-Diamino-peropyrenchinon-(1.8) (Syst. Nr. 1874) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; Reinigung über das Natriumsalz (PONGRATZ, *M.* 50, 93). — Rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Nitrobenzol ist tief orangerot und zeigt tiefgrüne Fluorescenz (P.). Löst sich in Alkalilauge mit bräunlichgelber Farbe und äußerst starker grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und orangeroter Fluorescenz (K. & Co., D.R.P. 394 794). — Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht Perylen (K. & Co., D.R.P. 394 794; P.). Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder besser beim Kochen mit Acetanhydrid in Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-dianhydrid (Syst. Nr. 2797) über (P.). Beim Erhitzen mit Kalilauge im Autoklaven auf 190—250° erhält man je nach den Bedingungen Perylen-tricarbonsäure-(3.4.9), Perylen-dicarbonsäure-(3.9 oder 3.10), Perylen-carbonsäure-(3) oder Perylen als Hauptprodukte (I. G. Farbenind., D.R.P. 486 491; *Frdl.* 16, 1395). Überführung in eine Oxyperylendicarbonsäure (?) durch Chlorierung in Chlorsulfonsäure und nachfolgendes Erhitzen mit Kalilauge: I. G. Farbenind., D.R.P. 486 491. Beim Erhitzen des Tetraammoniumsalzes mit Ammoniumcarbonat auf 200—230° entsteht Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-diimid; in analoger Weise erhält man beim Erhitzen mit Methylaminhydrochlorid auf 180° bis 200° Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-bis-methylimid, beim Erhitzen mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Eisessig auf 110—120° Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-dianil (K. & Co., D.R.P. 386 057; *Frdl.* 14, 484).



x-Dichlor-perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) $C_{24}H_{10}O_8Cl_2 = C_{20}H_4Cl_2(CO_2H)_4$. *B.* Aus 3,4;9,10-Dimalonyl-perylen (E II 7, 875) durch Einw. von Chlor in Chlorsulfonsäure und nachfolgende Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 408 513; *Frdl.* 14, 484). — Violett-schwarzes Pulver. Löst sich in Schwefelsäure mit blauroter Farbe und schwacher Fluorescenz. — Natriumsalz. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz.

x-Tetrachlor-perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) $C_{24}H_8O_8Cl_4 = C_{20}H_2Cl_4(CO_2H)_4$. *B.* Beim Auflösen von x-Tetrachlor-perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-dianhydrid (Syst. Nr. 2797) in Alkalilauge und Ansäuern (KALLE & Co., D.R.P. 394 794; *Frdl.* 14, 483). — Gelblicher Niederschlag. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Geht beim Erhitzen wieder in das Anhydrid über. — Gibt ein gelbes, schwer lösliches Calciumsalz.

[AMMERLAHN]

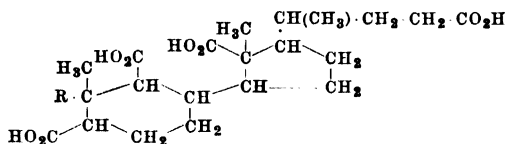
E. Pentacarbonsäuren.

1. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.1.3.3.4)-pentaäthylester $C_{20}H_{30}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 441). *B.* Bei 24-stdg. Einw. von α,β -Dibrom-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat auf Pentan-hexacarbonsäure-(1.1.3.3.5.5)-hexaäthylester in Alkohol + Äther unter Kühlung (LENNON, PERKIN, *Soc.* 1928, 1520, 1525). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure, Eindampfen im Vakuum und kurzen Erhitzen auf 180—200° trans-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4).

2. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{10}$.1. Pentacarbonsäuren $C_{23}H_{34}O_{10}$.

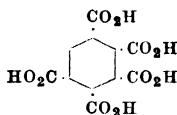
Norcholoidansäure $C_{23}H_{34}O_{10}$, s. untenstehende Formel ($R = HO_2C \cdot CH_2$), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. Pentacarbonsäuren $C_{24}H_{36}O_{10}$.

Choloidansäure $C_{24}H_{36}O_{10}$, s. obenstehende Formel ($R = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$) und isomere Verbindungen, z. B. β -Isocholoidansäure, Chenocholoidansäure (= Anthropocholoidansäure), Anthropoisocholoidansäure(?), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

3. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.1. Pentacarbonsäuren $C_{11}H_6O_{10}$.

Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$, s. nebenstehende Formel (H 1006; E I 441). B. Neben Trimellitsäure und Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) beim Kochen von 1-Cadinen (E II 5, 347) mit Braunstein und 57%iger Schwefelsäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 7, 91) und bei analoger Behandlung eines durch thermische Zersetzung von Abietinsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches (RUZ., SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1089, 1091).



Aus 5-Methyl-6.7-benzo-hydrindon-(1) und aus 3.5-Dimethyl-6.7-benzo-hydrindon-(1) beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 160–170° im Rohr (MAYER, MÜLLER, *B.* 60, 2283). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Lignin (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 208; C. 1922 IV, 1064) und von Braunkohle oder magerer Steinkohle (FI., SCHR., TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 258, 279, 287; C. 1922 IV, 1065; vgl. FI., *Abh. Kenntnis Kohle* 7, 262; C. 1926 II, 1480) mit Luft in Gegenwart von Sodalösung bei 200–250° und 45 bis 50 Atm. Druck. — Calciumsalz. Schwer löslich in siedendem Wasser (FI., SCHR., T., *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 258).

Pentamethylester $C_{16}H_{16}O_{10} = C_6H(CO_2 \cdot CH_3)_5$. B. Aus dem Silbersalz der Benzolpentacarbonsäure und Methyljodid in siedendem Benzol (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5 [1922], 259) oder Äther (RUZICKA, SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1091). — Prismen oder Blättchen (aus Methanol), Nadeln (aus Wasser). F: 148,2° (F., SCHR., T.), 146–147° (R., SCHI., M.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Wasser (F., SCHR., T.).

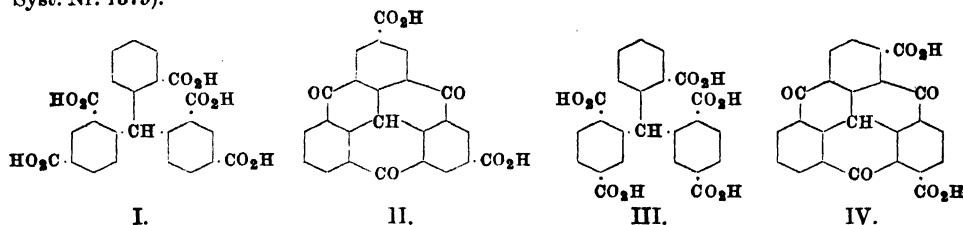
2. Pentacarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_{10}$.

1.2-Diäthyl-benzol-pentacarbonsäure-(1¹.1¹.2¹.2¹), o-Phenylen-bernsteinsäure-[α' -carboxy-bernsteinsäure] $C_{16}H_{14}O_{10} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Durch Umsetzung eines Gemisches aus α, α' -Dibrom-o-phenylen-diessigsäure-diäthylester und o-Phenyldiessigsäure-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol erst bei 35–40°, dann bei Siedetemperatur, und Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (CHALLENGER, INGOLD, *Soc.* 123, 2071, 2077). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 187° (Zers.). Unlöslich in Benzol.

4. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_{10}$.Pentacarbonsäuren $C_{24}H_{16}O_{10}$.

1. **Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.4.2'.4'.2'')** $C_{24}H_{16}O_{10}$, Formel I auf S. 738. B. Aus 2'.4'.2''-Tetramethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (m-Xylolphthalin, S. 507) durch Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge; Ausbeute 70–75% (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 311). — Amorph. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,84)

auf dem Wasserbad „Trimethylentriphenylmethan-triketon-4.4'-dicarbonsäure“ (Formel II; Syst. Nr. 1379).



Pentamethylester $C_{20}H_{26}O_{10} = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 311). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 160—162°.

2. Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.5.2'.5'.2'') $C_{24}H_{16}O_{10}$, Formel III. *B.* Entsteht analog Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.4.2'.4'.2'') (S. 737) aus p-Xylophthalin (S. 507); Ausbeute 25% (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 307, 311). — Amorph. Schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure (*D.*: 1,84) auf dem Wasserbad „Trimethylentriphenylmethan-triketon-3.3'-dicarbonsäure“ (Formel IV; Syst. Nr. 1379).

Pentamethylester $C_{20}H_{26}O_{10} = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 307, 311). — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei 138—143°. — Reagiert mit konz. Schwefelsäure wie die freie Säure.

F. Hexacarbonsäuren.

1. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$.

1. Hexacarbonsäuren $C_6H_4O_{12}$.

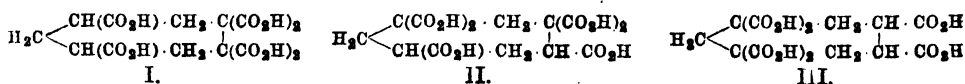
Cyclopropanhexacarbonsäure - triäthylester - (1.2.3) - trinitril - (1.2.3), 1.2.3-Tricyan-cyclopropan - tricarbonylsäure-(1.2.3)-triäthylester $C_{15}H_{15}O_6N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 1006; E I 441)¹. *B.* Als Hauptprodukt der Einw. von Tetrabromkohlenstoff oder Trichlornitromethan auf Natriumcyanessigester in Alkohol bei 100° (INGOLD, POWELL, *Soc.* 119, 1230; THORPE, *Priv.-Mitt.*). Durch Einw. von Dischwefeldichlorid auf Cyanessigester in siedendem Benzol (NAIK, *Soc.* 119, 1239). — *F.*: 117—118° (N.).

2. Hexacarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Cyclobutan-tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - diessigsäure - (2.4) - hexaäthylester $C_{24}H_{36}O_{12} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Diese Konstitution wird von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* 121, 1768) der H 1008 als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-dimalonsäure-(2.4)-hexaäthylester formulierten Verbindung von GUTHZETT, WEISS, SCHAEFER (*J. pr.* [2] 80, 435) zugeschrieben. — *B.* Mechanismus der Bildung aus α -Carboxyglutaconsäure-triäthylester (Isoaconitsäure-triäthylester): I., P., TH., *Soc.* 121, 1769. — Farbloses, ziemlich zähflüssiges Öl. Nicht ohne Zersetzung destillierbar (I., P., TH., *Soc.* 121, 1784). Enthält wahrscheinlich geringe Mengen. Penten-(4)-pentacarbonsäure-(1.1.3.3.5)-essigsäure-(2)-hexaäthylester $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH \cdot CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ und gibt deshalb mit Eisenchlorid eine braune Färbung und entfärbt geringe Mengen Permanganat.

3. Hexacarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_{12}$.

1. Cycloheptan - hexacarbonsäure-(1.1.2.2.4.6 [oder 1.1.3.3.4.6 oder 1.1.3.3.5.6]) $C_{13}H_{14}O_{12}$, Formel I oder II oder III. *B.* Durch Verseifung des Hexamethyl-



¹) In der Literatur meist als Dicyanbernsteinsäurediäthylester bezeichnet.

esters mit siedendem Barytwasser (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 104, 200). — Schaumige Masse mit $2 H_2O$ (aus Wasser beim Verdunsten im Vakuum). Wasserfreies feinkrystallines Pulver (aus Eisessig oder Ameisensäure), F: 177° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Ameisensäure. — Geht beim Kochen mit Wasser und einer Spur Salzsäure in Cycloheptan-tetracarbonsäure-(1.2.4.6) über.

Hexamethylester $C_{10}H_{20}O_{12} = C_7H_8(CO_2 \cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Schütteln von Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester (Syst. Nr. 1392) mit Natriummethylat-Lösung (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 104, 175, 176, 199). — Nadeln (aus Isoamylalkohol), Prismen (aus Methanol oder Alkohol). F: 128° . Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Eisessig, Isoamylalkohol und Xylol, fast unlöslich in kaltem Methanol und Alkohol.

2. Cyclobutan - tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - essigsäure - (2) - [α -propionsäure]-(4) $C_{13}H_{14}O_{12} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

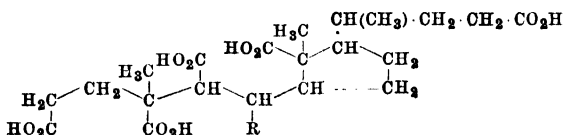
3-Cyan-cyclobutan - tricarbonsäure - (1.1.3) - essigsäure - (2) - [α -propionsäure]-(4)-pentaäthylester $C_{23}H_{33}O_{10}N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren von je 1 Mol α -Carboxy-glutaconsäure-triäthylester und γ -Methyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester bei Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1788). — Prismen (aus Petroläther). F: 81° .

4. Hexacarbonsäuren $C_{14}H_{16}O_{12}$.

1.3-Dicyan-cyclobutan - dicarbonsäure - (1.3) - di - [α -propionsäure] - (2.4) - tetraäthylester $C_{22}H_{30}O_8N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ -Methyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester bei 3-monatigem Aufbewahren ohne Zusatz oder bei 1—2-tägigem Aufbewahren in Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1787). — Krystallisiert in Nadeln und Plättchen; beide Formen schmelzen bei 87° . — Geht bei kurzem Erwärmen mit 2 Mol Natriumäthylat-Lösung wieder in γ -Methyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester über. Gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge α -Methyl-glutaconsäure. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure erhält man höherschmelzende und niedriger-schmelzende Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-di-[α -propionsäure]-(2.4).

5. Hexacarbonsäuren $C_{22}H_{32}O_{12}$.

Biloidansäure $C_{22}H_{32}O_{12}$, s. untenstehende Formel ($R = CO_2H$), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.



6. Hexacarbonsäuren $C_{23}H_{34}O_{12}$.

Solannellsäure $C_{23}H_{34}O_{12}$, s. obenstehende Formel ($R = CH_2 \cdot CO_2H$), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{12}$.

1. Hexacarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_{12}$.

1. Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3'), Cyclopropylcyclopropan-hexacarbonsäure $C_{12}H_{10}O_{12} = HO_2C \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{smallmatrix} CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{smallmatrix}$.

a) **Feste Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')** $C_{12}H_{10}O_{12} = (HO_2C)_3C_3H_5 \cdot C_3H_5(CO_2H)_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erwärmen der Ester mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge (FARMER, *Soc.* 123, 3335, 3339). — Krystallpulver (aus der wäbr. Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure). F: 197° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in

organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Dicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') und andere Produkte. Entfärbt in geringen Mengen zugesetzte Permanganat-Lösung erst nach ca. 15 Min. Nimmt bei Überführung in das Chlorid und nachfolgendem 2-tägigem Erwärmen mit Brom auf dem Wasserbad im Sonnenlicht nur geringe Mengen Brom auf. — Natriumsalz $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12} + \text{aq.}$ Prismen (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei und zerfällt dabei zu einem feinen Pulver. — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser.

Fester Dicyclopropyl - hexacarbonsäure - (2.2.3.2'.2'.3') - hexamethylester $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{12} = (\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$. B. Neben dem flüssigen Isomeren (s. u.) bei der Einw. von 2 Mol Natriummalonsäure-dimethylester auf trans-trans- oder cis-cis- α, α' -Dichlor-muconsäure-dimethylester (E II 2, 672, 674) in Methanol, zuletzt auf dem Wasserbad; zur Trennung der Isomeren gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und schüttelt mit Äther, in dem sich nur das flüssige Isomere löst (FARMER, Soc. 123, 3335, 3338). — Prismen (aus Methanol oder Benzol). F: 148°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Hydrolyse mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge feste Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3').

Fester Dicyclopropyl - hexacarbonsäure - (2.2.3.2'.2'.3') - hexaäthylester $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{12} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$. B. Neben dem flüssigen Isomeren (s. u.) bei der Einw. von 2 Mol Natriummalonester auf trans-trans- oder cis-cis- α, α' -Dichlor-muconsäure-diäthylester in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad; Trennung der Isomeren erfolgt wie bei den Methylestern (FARMER, Soc. 123, 3335, 3339). — Prismen (aus Alkohol). F: 90°. — Verhält sich bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge wie der Methylester.

b) **Flüssige Dicyclopropyl - hexacarbonsäure - (2.2.3.2'.2'.3')** $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{12} = (\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_3$. Ist wahrscheinlich sterisch nicht einheitlich und enthält ungesättigte Beimengungen. — B. Durch Verseifung des Hexamethylesters oder des Hexaäthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge (FARMER, Soc. 123, 3340). — Gelblicher Sirup.

Flüssiger Dicyclopropyl - hexacarbonsäure - (2.2.3.2'.2'.3') - hexamethylester $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{12} = (\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$. B. s. o. beim festen Isomeren. — Sehr zähe, in der Kälte nahezu harzartige gelbliche Flüssigkeit. Kp₄: 230° (FARMER, Soc. 123, 3339). Leicht löslich in siedendem Methanol, löslich in Äther. — Gibt bei der Hydrolyse mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge flüssige Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3').

Flüssiger Dicyclopropyl - hexacarbonsäure - (2.2.3.2'.2'.3') - hexaäthylester $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{12} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$. B. s. o. beim festen Isomeren. — Gleich der vorangehenden Verbindung (FARMER, Soc. 123, 3339).

2. **Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-dimalonsäure-(1.3)** $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{12} = (\text{HO}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH} \diagup \end{array} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$

Tetraäthylester $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{12} = [(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})(\text{HO}_2\text{C})\text{CH}]_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (?) (E I 442). Die Existenz dieser Verbindung ist fraglich (vgl. den folgenden Artikel).

Hexaäthylester $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{12} = [(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{CH}]_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (E I 442). Die Existenz dieser Verbindung ist fraglich; das von GUTZET, HARTMANN (J. pr. [2] 81, 377) benutzte Ausgangsmaterial (s. u.) konnte nicht erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, Soc. 1936, 146).

2.4-Dichlor - bicyclo-[0.1.1]-butan - dicarbonsäure-(2.4)-bis-chlormalonsäure-(1.3)-hexaäthylester $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Cl}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{CCl} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CCl} \diagdown \\ \diagdown \text{CCl} \diagup \end{array} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (E I 442). Konnte nach den Angaben von GUTZET, HARTMANN (J. pr. [2] 81, 376) nicht erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, Soc. 1936, 146).

3. **Bicyclo-[0.1.1]-butan - tetracarbonsäure - (2.2.4.4) - diessigsäure - (1.3)**
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{12} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} (\text{CO}_2\text{H})_2$
 $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

Tetraäthylester $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{12} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} (\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (?) (E I 443). Ist als Cyclopentanol-(5)-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.4)-tetraäthylester-(1.1.2.2)-essigsäure-(3) $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$ zu formulieren (vgl. INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, Soc. 1936, 145, 147, 151).

Hexaäthylester $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{12} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} (\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (?) (E I 443). Ist als Cyclopentanol-(5)-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.4)-essigsäure-(3)-hexaäthylester $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{13}$ zu formulieren (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, Soc. 1936, 145, 147, 151).

Ammoniumsalsz (vgl. H 1009). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erniedrigt (WEITZ, *Z. El. Ch.* **31**, 546). — Lithiumsalsz $\text{Li}_4\text{C}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (LURIA, *C.* **1928** I, 2501). — Natriumsalsz (vgl. H 1009). Löst sich in ca. 10000 Tln. 96%igem Alkohol (SCHRADER, FRIEDRICH, *Abh. Kenntnis Kohle* **6** [1923], 110). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* **117**, 130. — Cadmiumsalsz. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser (LÜ.). — Cer(III)-salsz $\text{Ce}_2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

+ 9H₂O. Amorph. Unlöslich in Wasser (L_u). — Uranylsalz (UO₂)₃C₁₂O₁₂ + 12H₂O. Gelbes mikrokristallines Pulver. Gibt über konz. Schwefelsäure 3H₂O ab (L_u). Unlöslich in Wasser.

2. Hexacarbonsäuren C₁₆H₁₄O₁₂

1.2-Diäthyl-benzol-hexacarbonsäure - (1¹.1².1³.2¹.2².2³), o-Phenylen-bis-[α'-carboxy-bernsteinsäure] C₁₆H₁₄O₁₂ = C₆H₄[CH(CO₂H)·CH(CO₂H)₂]₂. B. Durch Umsetzung von α,α'-Dibrom-o-phenylendiessigsäure-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol erst bei 35—40°, dann bei Siedetemperatur, und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Kalilauge (CHALLENGOR, INGOLD, Soc. 123, 2071, 2076). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 187° (Zers.).

G. Heptacarbonsäuren.

Heptacarbonsäuren C_nH_{2n-14}O₁₄.

1. Heptacarbonsäuren C₁₃H₁₂O₁₄.

Cyclobutan-tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - essigsäure - (2) - malonsäure - (4) - heptaäthylester C₂₇H₄₀O₁₄ = C₂H₅·O₂C·CH₂·HC< $\begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$ >CH·CH(CO₂·C₂H₅)₂. B. Neben Cyclobutan-tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - dimalonsäure - (2.4) - oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° beim Aufbewahren eines Gemisches aus α,γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester und α-Carboxy-glutaconsäure-triäthylester bei Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, Soc. 121, 1788). — Nadeln (aus Äther). F: 92°.

2. Heptacarbonsäuren C₁₄H₁₄O₁₄.

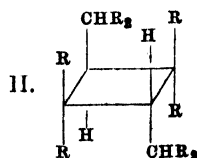
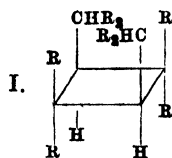
3 - Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure - (1.1.3) - [α-propionsäure] - (2) - malonsäure - (4) - hexaäthylester C₂₆H₃₇O₁₂N = C₂H₅·O₂C·CH(CH₃)·HC< $\begin{smallmatrix} C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$ >CH·CH(CO₂·C₂H₅)₂. B. Bei 2 Monate langem Aufbewahren eines Gemisches aus α-Cyan-γ-methyl-glutaconsäure-diäthylester und α,γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester bei Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, Soc. 121, 1788). — Ziemlich viscose Flüssigkeit. Kp₁₅: 260° (unter geringer Zersetzung). — Gibt (wahrscheinlich infolge Beimengung ungesättigter Isomere) mit Eisenchlorid eine bräunlichgelbe Färbung und reduziert Permanganat-Lösung.

H. Oktacarbonsäuren.

1. Oktacarbonsäuren C_nH_{2n-16}O₁₆.

Cyclobutan-tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - dimalonsäure - (2.4) - oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° C₃₀H₄₄O₁₆ = (C₂H₅·O₂C)₂CH·HC< $\begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$ >CH·CH(CO₂·C₂H₅)₂ (H 1011; E I 444). Besitzt nach INGOLD, PERREN, THORPE (Soc. 121, 1779) die Konfigurationsformel I (R = CO₂·C₂H₅). — B. Entsteht in quantitativer Ausbeute bei 2 Monate langem Aufbewahren von α,γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (vgl. H 1011) in Gegenwart von 0,05 Gewichtsteilen Piperidin (I., P., TH., Soc. 121, 1784). Bildet sich ferner bei der Einw. von Piperidin auf Penten-(4)-hexacarbonsäure - (1.1.3.3.5.5) - malonsäure - (2) - oktaäthylester (E II 2, 719) (I., P., TH., Soc. 121, 1786). — Geht beim Schmelzen oder Aufbewahren in Lösung, besonders bei Gegenwart von Piperidin, bis zu einem bei ca. 80% Cyclobutan-Derivat liegenden Gleichgewicht in Penten-(4)-hexacarbonsäure - (1.1.3.3.5.5) - malonsäure - (2) - oktaäthylester über. Wandelt sich beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung vollständig in α,γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester um.

Cyclobutan-tetracarbonsäure - (1.1.3.3 oder 1.1.2.2) - dimalonsäure - (2.4 oder 3.4) - oktaäthylester vom Schmelzpunkt 87—88° C₃₀H₄₄O₁₆ = (C₂H₅·O₂C)₂CH·CH(CO₂·C₂H₅)₂ (H 1012; E I 445). Wird von INGOLD, PERREN, THORPE (Soc. 121, 1779) als trans-Cyclobutan-tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - dimalonsäure - (2.4) - oktaäthylester (Formel II; R = CO₂·C₂H₅) angesehen.



2. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{16}$.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3)-hexaäthylester(?)

$C_{26}H_{34}O_{16} = (C_2H_5 \cdot O_2C)(HO_2C)CH \cdot \text{Cyclobutan} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (?) (E I 445). Ist wahrscheinlich als Hexaäthylester der Hexadien-(1.5)-oktadecarbonsäure-(1.1.3.3.4.4.6.6) $(HO_2C)_2C:CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ zu formulieren (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* 1936, 148). — F: 192° (Zers.) (I., SH., *Soc.* 1930, 1621). — Das Natriumsalz $Na_4C_{26}H_{30}O_{16}$ existiert nicht (I., P., SH., *Soc.* 1936, 145).

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3)-oktaäthylester

$C_{30}H_{42}O_{16} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot \text{Cyclobutan} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (?) (E I 9, 445; vgl. H 2, 878). Die von GUTHZEIT, HARTMANN (*J. pr.* [2] 81, 330) so formulierte Verbindung hat auch in der von FALTIS, PIRSCH (*B.* 60, 1626) als Allentetracarbonsäure-tetraäthylester bezeichneten Verbindung vorgelegen (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* 1930, 1621); sie ist nach INGOLD, PAREKH, SHOPPEE (*Soc.* 1936, 148) vielleicht als Hexadien-(1.5)-oktadecarbonsäure-(1.1.3.3.4.4.6.6)-oktaäthylester $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C:CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ zu formulieren. — B. Entsteht aus α -Brom- α,γ -dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (E II 2, 714) bei längerem Kochen mit 3 Mol Silberoxyd in Alkohol (FALTIS, PIRSCH, *B.* 60, 1625) oder mit Trinatriumphosphat in Alkohol, in geringerer Menge auch beim Kochen mit Natriumcarbonat in Alkohol (PI., *B.* 61, 33, 36). — F: 86° (I., SH.), 84° (F., PI.). — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 6-Äthoxy-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und andere Produkte (I., SH., *Soc.* 1930, 1620). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat nicht hydriert und nimmt kein Brom auf (F., PI., *B.* 60, 1622). Die Angaben von GUTHZEIT, HARTMANN (E I 445) über die Einw. von Halogenen konnten INGOLD, PAREKH, SHOPPEE (*Soc.* 1936, 146) nicht bestätigen.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-brommalonsäure-(1.3)-oktaäthylester

$C_{30}H_{40}O_{16}Br_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4[CBBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ (?) (E I 445). Konnte nicht wieder erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* 1936, 146). [OSTERTAG]

Register ¹⁾.

A.

- Abietinsäure 424.
 Abietinsäure-äthylester 431.
 — allylester 431.
 — amid 432.
 — anhydrid 427 Anm.
 — benzylester 431.
 — bornylester 431.
 — butylester 431.
 — cetylester 431.
 — cyclohexylester 431.
 — dibromid 375.
 — dihydrobromid 71.
 — dihydrochlorid 71.
 — hydrochlorid 374.
 — isoamylester 431.
 — isobutylester 431.
 — isopropylester 431.
 — menthylester 431.
 — methylester 430.
 — naphthylester 431.
 — nitrosat 430.
 — nitrosit 430.
 — nitrosochlorid 430.
 — phenylester 431.
 — propylester 431.
 — terpinylester 431.
 — tolylester 431.
 — triglycerid 432.
 Acenaphthen-carbonsäure 466 (H 673; E I 280).
 — dicarbonsäure 665 (E I 401).
 Acenaphthoesäure 466 (H 673; E I 280).
 Acenaphthoesäure-äthylester 466.
 — amid (H 673).
 — methylester 466.
 — nitril 466 (E I 280).
 Acenaphthylenglykolbenzoat (H 136).
 Acet. s. a. Aceto-, Acetyl-, Essigsäure-.
 Acetaldehyd-benzoylhydrazon 214 (H 320).
 — dibrombenzoylhydrazon 237.
 — hydratdibenzoat (H 147; E I 79).
 — nitrobenzoylhydrazon 256.
 — phenacetylhydrazon 305.
 — tribrombenzoylhydrazon 238.
 Acetalyl-benzamid (H 210; E I 103).
 — dibenzoylhydrazin (H 326).
 — nitrobenzamid (H 374, 395).
 Acetalylphthalamidsäure (H 811).
 Acetessigsäureäthylester-benzoylglucylamino-
 butyrylhydrazon (H 242).
 — benzoylhydrazon (H 328).
 — bromhippurylhydrazon (E I 146).
 — chlorphenacetylhydrazon (E I 179).
 — cinnamoylhydrazon (E I 235).
 — hippurylaminobutyrylhydrazon (H 242).
 — nitrobenzoylhydrazon (H 375, 388, 400).
 — nitrocinnamoylhydrazon 404.
 — nitrophenacetylhydrazon (E I 184).
 — phenacetylhydrazon (H 447).
 — phenylpropionylhydrazon (H 513).
 Acetessigsäure-methylbenzoylamid s. Methyl-
 acetoacetylbenzamid.
 — nitrilbenzoylhydrazon (H 328).
 Acethydroxamsäurebenzoat (H 298).
 Aceto- s. a. Acet-, Acetyl-, Essigsäure-.
 Acetoacetylkresolbenzoat 138.
 Acetodibenzoat (H 140).
 Acetoinbenzoat (H 149).
 Acetolbenzoat (H 148).
 Acetonaphtholbenzoat (H 152).
 Aceton-benzoylalanylglucylhydrazon (H 249).
 — benzoylalanylhydrazon (H 250).
 — benzoylglucylaminobutyrylhydrazon
 (H 242).
 — benzoylhydrazon (H 321).
 — bisbenzoyloxyphenylacetal (H 131).
 — bisbenzoyloxypropylmercaptol 110.
 — brombenzoylhydrazon (H 351, 354).
 — bromoformbenzoat 91.
 — bromoformnitrobenzoat 245, 249, 259.
 — chlorbenzoylhydrazon (H 339).
 — chloroformbenzoat 91 (H 113).
 — chloroformnitrobenzoat 245, 249, 259.
 — chlorphenacetylhydrazon (E I 179).
 — dibrombenzoylhydrazon 237.
 — dinitrobenzoylhydrazon (H 415).
 — hippurylaminobutyrylhydrazon (H 242).
 — hydratdibenzoat (H 147).
 — nitrobenzoylhydrazon (H 375, 388, 399).
 — nitrohippurylhydrazon (E I 155, 164).
 — oxalsäureäthylesterbenzoylhydrazon 218.
 — oximbenzoat s. Acetoximbenzoat.
 — phenylpropionylhydrazon (H 513).
 — tribrombenzoylhydrazon 238.

¹⁾ Dieses Register ist erstmalig so ausgestaltet worden, daß es gleichzeitig als Register für Band 9 des Hauptwerks und des Ergänzungswerks I dient. Die Bearbeitung folgt den Grundsätzen, die in der Anleitung zur Benutzung des alphabetischen General-Sachregisters (H 28, III) niedergelegt sind. Die auf das Hauptwerk oder Ergänzungswerk I bezüglichen Seitenzahlen sind in Klammern gesetzt und mit H bzw. E I gekennzeichnet.

- Acetonlenbisphthalamidsäure (H 813).
 Acetophenon, Benzoat der Enolform (H 124).
 Acetophenon-benzoylhydrazon 215 (H 321).
 — dibrombenzoylhydrazon 237.
 — tribrombenzoylhydrazon 238.
 Acetovanillonbenzoat (H 155).
 Acetoximbenzoat (H 286).
 Acetoxy-acetoximinobenzoyloximinopropan 212.
 — benzalbenzamid (H 212).
 — benzaminoessigsäurephenylester (H 259).
 — benzoyloxyanthrachinon 143.
 — benzoyloxybenzaldehyd 137.
 — benzoyloxymethan (H 146).
 — benzoyloxymethyltriphenylmethan (E I 76).
 — benzoyloxynaphthalin 119.
 — benzoyloxyoxobutan (H 154).
 — dibromphenylpropionyl oxyphenanthren (E I 203).
 — hippursäurephenylester (H 259).
 — tetralon 889.
 Acetyl- s. a. Aceto-, Essigsäure-.
 Acetyl-aceton, Hippursäureester der Enolform (E I 109).
 — acetonäthylimid, Nitrobenzoat der Enolform (E I 160).
 — acetonbenzimid (E I 102).
 — acetoncinnamoylimid (E I 233).
 — benzamid 171 (H 213; E I 104).
 — benzamidoxim (H 307; E I 129).
 — benzhydrazid 216 (H 324; E I 131).
 — benzhydroxamsäureacetat 213.
 — benzhydroxamsäurebenzoat (H 304).
 — benzhydroximsäureäthyläther (H 314, 315).
 — benzhydroximsäurebenzoat (H 315).
 — benziminoäthyläther (H 272).
 — benziminomethyläther (H 270).
 — benziminopropyläther (H 273).
 Acetylbenzoyl-aceton, Benzoat der Enolform (H 156).
 — diimid (E I 131).
 — harnstoff 172 (H 216).
 — hydrazin 216 (H 324; E I 131).
 — hydroxylamin (H 298, 303).
 — peroxyd 157 (H 179; E I 93).
 — protocatechualdehyd 137.
 — semicarbazid (E I 132).
 — superoxyd 157 (H 179; E I 93).
 — thioharnstoff 173.
 — weinsäurediäthylester (H 171).
 Acetyl-brombenzhydrazid (H 351).
 — brombenzoylhydrazin (H 351).
 — cinnamalacetamid (H 640).
 — cinnamalacetylhydrazin (H 641).
 — cinnamoylhydroxylamin (H 589).
 — cinnamoylsemicarbazid (E I 235).
 — dibenzoyläthylendiamin (H 262).
 — dibenzoylhydrazin (H 326).
 — dibenzoylhydroxylamin (H 304).
 — dimethylbenzamidoxim (H 533).
 — dinitrobenzoylhydrazin (H 415).
 — hippurylhydrazin (H 247).
 — kresolbenzoat 134.
 — naphthamid (H 658).
 Acetyl-naphthamidoxim (H 650, 660).
 — naphthol, Benzoat (H 152); saurer Camphersäureester (E I 329).
 — nitrobenzamid (H 382, 395).
 — nitrobenzoylperoxyd (H 381).
 — phenacetamid (H 438).
 — phenacetamidoxim (H 446).
 — phenacetylhydroxylamin (H 446; E I 178).
 — phenylpropionylhydroxylamin (H 512).
 — phthalamidsäure (H 811).
 — thiocarbaminylbenziminooisobutyläther (H 273).
 — tolamidin (H 490).
 — toluylsäureamid (H 487).
 Acidum benzoicum s. Benzoessäure.
 — camphoricum s. Camphersäure.
 aci-Nitro- s. Isonitro-.
 Acroleinbenzoylhydrazon 215.
 Adipinsäurebisbenzhydrazid (E I 132).
 Äthanoyl- s. Acetyl-.
 Äthenyl- s. Vinyl-.
 Äthoxalyl-acetylbenzamidin (H 285).
 — acetylinitrobenzamidin (H 397).
 — acetyltolamidin (H 490).
 — benzamidoxim (H 308).
 — benziminoäthyläther (H 272).
 — benziminomethyläther (H 271).
 Äthoxy-acethydroxamsäurebenzoat 210.
 — äthylbenzamid (H 302).
 — äthylbenzochinonoximbenzoat (H 297).
 — amylbenzamid (H 206).
 — benzalbenzamid (H 212).
 — benzochinonoximbenzoat (H 297).
 — benzoyloxydioxodiphenylbutylen (H 160).
 — benzoyloxypropenylbenzol 117.
 — chinonoximbenzoat (H 297).
 — cuminyloxydioxodiphenylbutylen (H 547).
 — methylmalonsäurebisdiphenyllessigsäureanhydrid 468.
 — nitrobenzoyloxydiäthylaminopropan 270.
 — toluyl oxydioxodiphenylbutylen (H 485).
 Äthyl-allylaminoäthylnitrobenzoat 268.
 — allylnitrobenzoat 260.
 — amylcarbinol, Benzoat (E I 64); saurer Phthalsäureester (E I 353).
 — apocamphersäure (E I 340).
 — benzamid (H 202, 527, 529; E I 97).
 — benzamidbenzalhydrazon (E I 135).
 — benzamidin (H 283).
 — benzamidoxim (H 306).
 — benzaminoamyläther (H 206).
 — benzaminoisopropylketon (E I 103).
 — benzchloramid (H 268).
 — benzhydroxamsäureäthyläther (H 302).
 Äthylbenzhydroximsäure (H 311, 312).
 Äthylbenzhydroximsäure-acetat (H 313).
 — äthyläther (H 312).
 — benzoat (H 313).
 — buttersäure (H 314).
 — carboxyäthyläther (H 313).
 — carboxyisopropyläther (H 314).
 — carboxymethyläther (H 313).
 — carboxypropyläther (H 314).
 — dinitrophenyläther (H 312).
 — essigsäure (H 313).

Äthylbenzhydroximsäure-isobuttersäure (H 314).

- methyläther (H 312).
- nitrobenzyläther (H 313).
- phosphat (H 314).
- propionsäure (H 313).
- toluat (H 491).

Äthylbenzhydriessigsäure (H 687; E I 291).

- benzhydriessigsäureamid 479 (H 687).
- benzimidchlorid (H 274).
- benziminoäthyläther (H 272).
- benziminomethyläther (H 270).
- benzoat 88 (H 110; E I 62).

Äthylbenzoesäure 349 (H 526, 528, 529; E I 207, 208).

- Äthylbenzoesäure-äthylester 349 (H 527).
- amid s. Äthylbenzamid.
- chlorid (H 527).
- nitril (H 527; E I 208).
- ureid (H 527).

Äthylbenzol-carbonsäure 349 (H 526, 528, 529; E I 207, 208).

- dicarbonsäure (H 876).

Äthylbenzoylamino-isobuttersäure (E I 113).

- isobuttersäurenitril (E I 113).
- isobutyrylmalonsäuredimethylester (E I 117).
- valeriansäure 181.
- valeriansäureäthylester 181.

Äthylbenzoyl-benzamidin (H 285).

- harnstoff (H 216, 221, 527).
- hydroxylamin (H 302).
- isoharnstoff 172 (H 217).
- isoharnstoffmalonsäurediamid (E I 105).
- oxyäthylcarbinol 110.
- oxyallylbenzol 117.
- oxybutan 110.
- oxybutylcarbinol 111.
- oxydimethylbutylamin (H 176).
- oxymethylenbernsteinsäurediäthylester 149.
- semicarbazid 173.
- thioharnstoff (H 219).

Äthylbenzyl-benzoesäure (E I 289).

- bernsteinsäure (H 889).
- buttersäure 371 (E I 222).
- campholsäureamid (E I 265).
- carboxybernsteinsäuretriäthylester (H 984).
- cyanacetiminoäthyläther (H 886).
- cyanid 356 (H 541; E I 212).
- dicarboxyglutarsäuretetraäthylester (H 1001).
- essigsäure 362 (H 558).
- essigsäureäthylester 362 (H 558).
- essigsäurebenzylester (H 558).
- essigsäurechlorid (H 558).
- glutarsäure (H 890).
- malonsäure (H 886).
- malonsäurediäthylester 633 (H 886; E I 387).
- malonsäureiminoäthyläthernitril (H 886).
- valeriansäure (E I 223).

Äthylbis-benzoyloxyäthylamin (H 174).

- nitrobenzoylisothioharnstoff 272.

Äthylbrom- s. a. Bromäthyl-.

Äthyl-bromäthylphthalamid (H 814).

- brombenzoat 231, 232, 234 (H 348, 350, 352; E I 142, 143, 144).
- brommalonsäurebisdiphenylessigsäureanhydrid 467.
- butylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 353).
- campholensäure (E I 43).
- campholensäureamid (E I 43).
- campholensäurenitril (E I 44).
- carboxymethylbenzoylisoharnstoff (E I 106).

Äthylchlor- s. a. Chloräthyl-.

- Äthylchlor-benzoat 222, 224, 226 (H 336, 338, 340; E I 138, 139, 140).
- benzoylcarbhydroxamsäureäthylester 228.
- benzoylcarbhydroxamsäurepropylester 228.
- malonsäurediphenylessigsäureanhydrid (E I 281).

Äthyl-cinnamat 385 (H 581; E I 228).

- cyanhydrozimtsäure (H 887).
- cyclohexancarbonsäure (E I 11).
- cyclohexandiessigsäure 545.
- cyclohexanol, saures Phthalat 590.
- cyclohexanoldinitrobenzoat 282.

Äthylcyclohexenyl-cyanessigsäureäthylester 567.

- essigsäure 41 (H 63).
- malonsäureäthylesternitril 567.
- malonsäurediäthylester 567.
- Äthylcyclohexyl-äthylmalonsäure 547.
- buttersäure 21.
- butylessigsäure 24.
- butylmalonsäure 549.
- butylmalonsäurediäthylester 549.
- capronsäure 24.
- carbinol, saures Phthalat 591.
- cyanessigsäureäthylester (E I 339).

Äthylcyclohexyldenessigsäure 41.

- Äthylcyclohexyl-propylessigsäure 23.
- propylmalonsäure 548.
- propylmalonsäurediäthylester 548.
- valeriansäure 23.

Äthyl-cyclopentancarbonsäure (H 20; E I 10).

- cyclopentandiessigsäure 543.
- cyclopentenylessigsäure 39.
- cyclopentenylmalonsäure 564.
- Äthylcyclopentyl-äthylmalonsäure 545.
- äthylmalonsäurediäthylester 545.
- buttersäure 21.
- carbinol, saures Phthalat 591.
- carbinoldinitrobenzoat 282.

Äthylcyclopentylidenessigsäure 39.

- Äthyl-decylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 356).
- diäthylaminopropylcarbinol, Benzoat (E I 92).
- dibenzamid (H 214).
- dibenzoylhydrazin 217 (H 326).
- dibenzoylisothioharnstoff 174 (H 222, 224).
- dibrombenzoyloxydimethylbenzyläther (H 134).
- diisobutylbenzoylisothioharnstoff (H 224).
- diisopropylbenzoylisothioharnstoff (H 224).
- dimethylbenzamidoxim (H 533).
- dinitrobenzoat 280 (H 411, 412, 413, 414).

Äthyl-dinitrophenylcyanessigsäureäthylester 630.

Äthyl-diphenyl-acrylsäure (E I 302).

— essigsäure 477 (H 685; E I 289).

— essigsäureäthylester 477 (H 685).

— essigsäurenitril (H 685).

— methancarbonsäure (E I 289).

— propionsäure (H 687; E I 291).

— propionsäureamid 479 (H 687).

— valeriansäurenitril (H 689).

Äthyl-dithiobenzoat 293 (H 428; E I 171).

— dodecylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 356).

Äthylen- s. a. Äthylenglykol-.

Äthylen-bernsteinsäure (H 725).

— bisbenzamid 187 (H 262).

— bisbenzamidoxim (H 307).

— bisbenzenylbromidoxim (H 317).

— bisbenzenylchloridoxim (H 317).

— bisbenzoylacetylacetamin 187.

— bisphthalamidsäure (H 813; E I 365).

— dibenzoat 109 (H 129).

— essigsäure 3 (H 4; E I 3).

— glutarsäure (H 729).

Äthylenglykol-benzoat 108 (E I 70).

— benzoatnitrosobenzoat 242.

— bisbenzoyloxyphenyläther 113, 114.

— bisbromnitrosobenzoat 277.

— bisnitrosobenzoat 263.

— chlorbenzoat (E I 138).

— cinnamat (E I 231).

— dibenzoat 109 (H 129).

— methylätherbenzoat (H 129).

— nitrosobenzoat 263 (E I 159).

— nitrophenylätherbenzoat (H 129).

— nitrosobenzoat 242.

— phenylacetat (E I 174).

— phenylätherbenzoyloxyphenyläther 112, 114.

— phthalate, polymere 597.

— vinylätherbenzoat 108.

Äthylen-malonsäure 512 (H 721).

— phthalate, polymere 597.

Äthyl-fluorencarbonsäure (E I 301).

— glycerintribenzoat 122.

— guajacolbenzoat 115.

— heptylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 355).

— hexahydrobenzylessigsäure 20.

— hexahydrobenzylmalonsäure 545.

— hexahydrobenzylmalonsäurediäthylester 545.

— hexahydrophenäthylessigsäure 21.

— hexahydrophenäthylmalonsäure 547.

— hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 547.

— hexylcarbinol, Benzoat (E I 64); Naphthoat (E I 275, 277); saurer Phthalsäureester (E I 354).

— homocamphersäure (H 768).

— homophthalsäuredinitril (H 882).

— hydrocinnamat 339 (H 511; E I 198).

— hydrozimtsäure 362, 363 (H 558; E I 216).

— hydrozimtsäureäthylester 362 (H 558).

— hydrozimtsäurebenzylester (H 558).

Äthylhydrozimtsäure-chlorid (H 558).

— carbonsäure (H 887).

— carbonsäurenitril (H 887).

— diäthylamid 363.

Äthyliden-benzhydrazid 214 (H 320).

— bisbenzamid (H 209).

— bisnitrophenylacetamid 312.

— bisphenacetamid (H 438).

— cyclobutanisobuttersäure (H 73).

— cyclobutylisobuttersäure (H 73).

— cyclohexendicarbonsäure 577.

— dibenzoat (H 147; E I 79).

— glykoldibenzoat (H 147; E I 79).

— tetrahydrophthalsäure 577.

Äthyl-iminophenyläthylperoxyd 302.

— indencarbonsäureäthylester 445.

— isophthalsäure (H 876).

— isopropylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 352).

— isopropylhydratropasäure (H 571).

— isopropylphenylpropionsäure (H 571).

— isopropylzimtsäure (H 631).

— kohlenensäurebenzoesäureanhydrid (H 166).

— kohlenensäurezimtsäureanhydrid (H 586).

— mercaptoäthylbenzamid (E I 99).

— mercaptoquecksilberbenzoat 85.

— methoxybenzoyloxyphenäthylketon 137.

— naphthalincarbonsäure (H 668).

— naphthalindicarbonsäure 655.

— naphthalsäure 655.

— naphthamidoxim (H 660).

— naphthoesäure (H 668).

Äthyl-naphthyl-isobernsteinsäure 655.

— isobernsteinsäurediäthylester 655.

— methylmalonsäure 655.

— methylmalonsäurediäthylester 655.

— propionsäure 462.

— propionsäureäthylester 462.

— propionsäureamid 462.

— propionsäurechlorid 462.

Äthyl-nitro-benzamid (H 381).

— benzamidin (H 386).

— benzamidoxim (H 387, 398).

— benzoat 245, 248, 258 (H 372, 378, 390; E I 151, 154).

— benzoylisoharnstoff 272.

— benzoyloxyäthylallylamin 268.

— benzylessigsäure 362 (H 559).

— benzylmalonsäure 633.

— benzylmalonsäurediäthylester (H 886).

— cinnamat 402, 403, 404 (H 605, 606, 607; E I 246, 247).

Äthyl-nitrolsäurebenzoat 208 (H 298).

— nitrophenylessigsäure 356.

— nonylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 355).

— octylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 355).

— pentadecylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 357).

— phenacalbenzamidin (H 284).

— phenacetamidoxim (H 446).

— phenacetylisoharnstoff 301.

— phenacylidenbenzamidin (H 284).

— phenäthylcarbinol, saurer Phthalat 595.

- Äthyl-phenäthylmalonsäure 635.
 — phenäthylmalonsäurediäthylester 635.
 — phenanthrencarbonsäure (E I 307).
 Äthylphenyl-acetamid 356 (E I 212).
 — acetat 297 (H 434; E I 173).
 — acetonitril 356 (H 541; E I 212).
 — benzylessigsäure und Derivate 479.
 — bernsteinsäure 633.
 — bernsteinsäureäthylesteramid 633.
 — bernsteinsäureäthylesternitril 633.
 — butadiencarbonsäure (H 645).
 — butancarbonsäureamid (E I 222).
 — butanolbenzoat 103.
 Äthylphenylbuten- s. Äthylphenylbutylen-.
 Äthylphenyl-buttersäure 369, 370 (H 565; E I 220).
 — buttersäureamid s. Diäthylphenylacetamid.
 — buttersäurechlorid 369.
 — buttersäurenitril 369.
 — butylencarbonsäureamid (E I 264).
 — butylendicarbonsäure, Derivate (E I 395).
 — carbinol, Benzoat 102; Nitrobenzoat 262; saures Phthalat 595.
 — cyanessigsäureamid 630 (E I 385).
 — cyanessigsäuremethylester 630.
 — essigsäure 356 (H 541; E I 212, 214).
 — essigsäureäthylester 356.
 — essigsäuremethylester 356 (H 541).
 — hexancarbonsäure 372.
 — hydrozimtsäure (H 687; E I 291).
 — itaconsäure (H 910).
 Äthylphenylmalonsäure 629 (E I 384).
 Äthylphenylmalonsäure-äthylester 629.
 — amidchloramid (E I 385).
 — amidnitril 630 (E I 385).
 — diäthylester 630 (E I 384).
 — diamid (E I 384).
 — dichlorid (E I 384).
 — dimethylester 629 (E I 384).
 — dinitril 630.
 — methylesteriminomethyläther 630.
 — methylesternitril 630.
 Äthylphenyl-propancarbonsäure 370.
 — propionsäure 362 (H 558).
 — thioacetamid 317.
 — valeriansäureamid (E I 222).
 — vinylessigsäure 416.
 — zimtsäure (E I 302).
 Äthylpropyl- s. a. (sek. n-) Amyl-, Pentyl-.
 Äthyl-propylbenzamid 166.
 — propylbenzylessigsäure (E I 223).
 — propylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 352).
 — propylhydrozimtsäure (E I 223).
 — quecksilbertrinitrobenzoat 286.
 — styrylcarbinolnitrobenzoat 263.
 — styrylisobernsteinsäure, Derivate (E I 395).
 — sulfonäthylalkohol, Benzoat (H 129).
 — sulfonäthylbenzamid (E I 99).
 — sulfonäthylbenzoat (H 129).
 Äthylthio- s. a. Äthylmercapto-.
 Äthyl-thiobenzamid 291 (H 527).
 — thiobenzoessäureamid 291 (H 527).
 — tolacylidenbenzamidin (H 284).
 — tolamidin (H 490).
 Äthyl-tolamidoxim (H 467, 493).
 — tolhydroximsäure (H 478, 493).
 — tolhydroximsäureäthyläther (H 494).
 — tolhydroximsäurebenzoat (H 494).
 — tolhydroximsäuremethyläther (H 493).
 — tolhydroximsäuretoluat (H 478, 494).
 — toluiminoisothiotoluamid 327, 337.
 — toluyldihydroxylamin (H 491).
 — tolylessigsäure und Derivate 365.
 — tridecylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 357).
 — triphenylessigsäure (H 717).
 — triphenylmethancarbonsäure (H 717).
 — undecylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 356).
 — vinylcarbinol, Nitrobenzoat 260; saurer Diphenylsäureester 656; saures Phthalat 588.
 — vinylphthalamid 602 (H 814).
 — xanthogensäurebenzoessäureanhydrid (E I 171).
 — zimtsäure 413 (H 623, 624; E I 258, 259).
 — zimtsäureäthylester 414 (E I 259).
 — zimtsäureamid (H 623; E I 259).
 — zimtsäurechlorid 414 (H 623).
 — zimtsäuremethylester (H 624, E I 259).
 Ätiobiliansäure vgl. 579.
 Ätiocholansäure vgl. 376.
 Agathendisäure 638.
 Agathendisäuredimethylester 638.
 Agathsäure 638.
 Alanylitrilphthaloylsäure 601.
 Aldehyd- s. Formyl-.
 Aldolbenzoat (H 149).
 Aleppabietinsäure 424.
 Aleppinsäure 424.
 Alizarin-acetatbenzoat 143.
 — benzoat 142 (E I 85).
 — brombenzoat 232, 235.
 — cinnamat 390.
 — dibenzoat 143 (H 160; E I 85).
 — methylätherbenzoat 142, 143.
 — methylbenzoat 319.
 — phenylacetat 299.
 Alkydharze 598.
 Allentetracarbonsäuretetraäthylester vgl. 743.
 Alloäthylzimtsäure (E I 259).
 Allobenzalpropionsäureamid (E I 252).
 Allobetulenol-bisbrombenzoat vgl. 234.
 — dibenzoat vgl. 119.
 Allobromnitro-zimtsäure 405 (H 608; E I 249, 250).
 — zimtsäureäthylester 406 (H 608; E I 249, 250).
 Allobromzimtsäure 398, 399 (H 598, 600; E I 241, 242).
 Allobromzimtsäure-äthylester 398, 399 (H 599, 601; E I 242).
 — amid 399 (E I 242).
 — anhydrid 399.
 — methylester 398, 399 (H 598, 601).
 Allo-camphancarbonsäure 50 (H 77; E I 41).
 — campholytsäure (H 55).
 — camphothetinsäurediäthylester (H 781).
 — chlorbromhydrozimtsäure 344.

- Allo-chlorbromzimtsäure 399, 400, 401.
 — chlorbromzimtsäuremethylester 400.
 — chlornitrozimtsäure (E I 248).
 Allochlorzimtsäure 396, 397 (H 594, 595, 596; E I 238, 239).
 Allochlorzimtsäure-äthylester 397 (E I 239).
 — allylester (E I 239).
 — amid 397 (H 596; E I 238, 239).
 — methylester 396, 397.
 — nitril 397.
 Allo-cinnamalessigsäure 441 (H 641; E I 269).
 — cinnamalessigsäureäthylester 441.
 — cinnamenylacrylsäure 441 (H 641; E I 269).
 — cinnamylidenessigsäure 441 (H 641; E I 269).
 — cinnamylidenessigsäureäthylester 441.
 — dibromnitrozimtsäure (E I 251).
 — dibromzimtsäure 401 (H 602; E I 243).
 — dibromzimtsäuremethylester 401.
 — dimethylisopropylphenylfulgensäure (H 917).
 — dimethylzimtsäure (E I 261).
 — dimethylzimtsäureamid (E I 261).
 — dimethylzimtsäuremethylester (E I 261).
 — diphenylcyclopentancarbonsäure (H 704).
 — diphenylvinyllessigsäure (H 700).
 — fluorescein (H 809).
 — jodzimtsäure (H 603; E I 244).
 — lithobiliansäure vgl. 711.
 — lupeolbenzoat 106.
 — methylzimtsäure (H 614; E I 253, 255).
 — nitrochlorphenylzimtsäure 485.
 — nitrophenylzimtsäure 483, 484 (H 694, 695, 696; E I 296).
 — nitrozimtsäure (E I 246, 247).
 — nitrozimtsäuredibromid (E I 205).
 — phenylcrotonsäure (E I 253).
 — phenylisocrotonsäureamid (E I 252).
 — phenylzimtsäure (H 693; E I 295).
 — phenylzimtsäurenitril 482 (E I 295; vgl. H 692).
 — propylzimtsäure (E I 263).
 — propylzimtsäureamid 417 (vgl. E I 263).
 — trimethylphenylfulgensäure (H 916).
 Allozimtsäure 393 (H 572, 591, 592; E I 235).
 Allozimtsäure-äthylester 395 (H 594).
 — anhydrid (H 594).
 — chlorid 395 (vgl. H 594).
 — dibromid 345 (H 520; E I 203).
 — dichlorid (H 514).
 — methylester 395 (vgl. H 594).
 Allyl-acetalybenzamid (H 211).
 — benzamid 167 (H 204).
 — benzoat 93 (H 114; E I 65).
 — benzoessäure 411.
 — benzoessäuredibromid 359.
 — benzoylaminoacetal (H 211).
 — benzoyllaotylacetessigsäureäthylester 150.
 — benzoylthiosemicarbazid 218 (H 327).
 — benzylbenzocyamid (H 704).
 — benzylcyanid 413 (H 622).
 — benzylelessigsäure 416.
 — benzylelessigsäureäthylester 416.
 — benzylmalonsäure (E I 394).
 — brenzcatechinäthylätherbenzoat 117.
 — brenzcatechinidibenzoat 117 (H 135).
 Allyl-campholensäure (E I 54).
 — campholensäurenitril (E I 54).
 — cinnamat 387 (E I 230).
 — cyclohexenylmalonsäurediäthylester 578.
 Allylcyclohexyl-äthylelessigsäure 54.
 — äthylmalonsäure 570.
 — buttersäure 54.
 — butylelessigsäure 56.
 — butylmalonsäure 572.
 — butylmalonsäurediäthylester 572.
 — capronsäure 56.
 — propylelessigsäure 56.
 — propylmalonsäurediäthylester 572.
 — valeriansäure 56.
 Allyl-cyclopentenylelessigsäure 64.
 — cyclopentenylmalonsäure 578.
 — dinitrobenzoat 282.
 — diphenylenelessigsäure (E I 307).
 — diphenylelessigsäure 491.
 — diphenylelessigsäureamid 491.
 — diphenylelessigsäurebenzylester 491.
 — fluorencarbonsäure (E I 307).
 — hexahydrophenäthylelessigsäure 54.
 — hexahydrophenäthylmalonsäure 570.
 — hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 570.
 — homocamphersäure (H 780).
 — hydrochinondibenzoat 117.
 — indenylcyanessigsäureäthylester (E I 400).
 — indenylelessigsäurenitril (E I 279).
 — methylbenzylelessigsäure 420.
 — methylbenzylelessigsäuremethylester 420.
 — nitrobenzoat 259 (E I 158).
 — oxymethylencyclopentanon, Chrysanthemumsäureester 46.
 Allylphenyl-acetamid 413.
 — acetonitril 413 (H 622).
 — benzylelessigsäurenitril (H 704).
 — bernsteinsäureäthylesteramid 647.
 — bernsteinsäureäthylesternitril 647.
 — essigsäure 413 (H 622).
 — essigsäureamid 413.
 — essigsäurebenzylester 413.
 — essigsäurenitril 413 (H 622).
 — malonsäure (H 906).
 — tolylessigsäure 492.
 — tolylessigsäurebenzylester 492.
 Allyl-phthalamidsäure (E I 364).
 — thiobenzamid (H 425).
 — tolylpropionsäure 420.
 — tolylpropionsäuremethylester 420.
 — trimethylcarboxycyclopentenylelessigsäure (H 780).
 — trimethylcyclopentenylelessigsäure (E I 54).
 — xylylessigsäure 420.
 Aloeemodintribenzoat (H 162).
 Aluminiumbenzoat 85.
 Alpin 154 (H 175; E I 91).
 Aminoacetyl- s. Glycyl-.
 Amino-äthylbenzoat 151 (H 172; E I 90).
 — benzalaminomethylbenzalhydrazin (H 495).
 — benzalbenzoylhydrazin (H 329).
 Aminobenzamino-butan 187.
 — capronsäure 193 (H 266, 267).
 — pentan 188 (H 262).

- Aminobenzamino-propan (E I 117).
 — valeriansäure 190, 191, 192 (H 265, 266; E I 119).
 — valeriansäureäthylester (E I 119).
 — valeronitril 192.
 Aminobenzoyloxytetrazotsäuremethyläther (H 332).
 Aminobenzoyloxy-buttersäure 156.
 — buttersäureäthylester 156.
 — methyläthylpentan 154.
 — methylbutylheptan 154.
 — met. l. propylhexan 154.
 — nitrobenzoyloxypropan 269.
 — propionsäure 155.
 Amino-bisbenzoyloximinopropan 212.
 — crotonoylnaphtholbenzoat 139.
 — diäthylbutanolbenzoat 154.
 — dibutylbutanolbenzoat 154.
 — dipropylbutanolbenzoat 154.
 Aminoformyl- s. a. Carbaminyl-.
 Aminoformyl-benzoylleucylglycinamid 602.
 — cyclohexancarbonsäure 520.
 — cyclohexylacetamid 527.
 — cyclohexylcyanessigsäure 705.
 Aminomethyl-benzalbenzoylhydrazin (H 495).
 — benzaltoluyldiazin (H 496).
 — diäthylcarbinolbenzoat 168.
 — glyoximbenzoat 211.
 — glyoxim dibenzoat 212.
 — glyoximmethylätherbenzoat 212.
 — nitrosolsäure, Benzoat (H 299).
 — oximinobenzoyloximinopropan 212.
 Amino-nitrobenzaminovaleriansäure (H 384).
 — oximinobenzoyloximinopropan 211.
 Aminooxy- s. Oxyamino-.
 Aminopropylenglykol-benzoat 154 (E I 92).
 — benzoatdichlorbenzoat 229.
 — benzoatnitrobenzoat 269.
 — dibenzoat 154.
 Amthioformylphthalamidsäure s. Thio-
 carbaminylphthalamidsäure.
 Ammoniumbenzoat 83 (H 107; E I 59).
 Amyl- s. a. Äthylpropyl-, Isoamyl-, Pentyl-.
 Amyl-benzamid 166, 167 (E I 97).
 — benzoat 92 (H 113; E I 64).
 — benzoessäure (H 566).
 — benzolcarbonsäure (H 566).
 Amylcyclohexyl-äthyllessigsäure 25.
 — äthylmalonsäure 549.
 — buttersäure 25.
 — butyllessigsäure 27.
 — butylmalonsäure 552.
 — butylmalonsäurediäthylester 552.
 — capronsäure 27.
 — essigsäure 23.
 — malonsäurediäthylester 547.
 — propyllessigsäure 26.
 — propylmalonsäure 551.
 — propylmalonsäurediäthylester 551.
 — valeriansäure 26.
 Amylcyclopentenyllessigsäure 54.
 — cyclopentenylmalonsäurediäthylester 568.
 — cyclopentyläthyllessigsäure 24.
 — cyclopentyläthylmalonsäure 549.
 Amyl-cyclopentyläthylmalonsäurediäthylester 549.
 — cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester 546.
 — dinitrobenzoat 281.
 — diphenyllessigsäure 481.
 Amylennitrolamin, Benzoylderivat (H 211);
 Dibenzoylderivat (H 300).
 Amyl-hexahydrobenzyllessigsäure 24.
 — hexahydrobenzylmalonsäure 548.
 — hexahydrobenzylmalonsäurediäthylester 548.
 — hexahydrophenäthyllessigsäure 25.
 — hexahydrophenäthylmalonsäure 549.
 — hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 549.
 — methoxybenzoyloxyphenäthylketon 138.
 — nitrobenzoat 259 (H 372, 378, 391).
 — phthalamidsäure (H 810).
 — stovain (H 176; E I 92).
 Amyranon, Benzoat der Enolform 106.
 Amyrenolbenzoat 104, 106 (H 124, 125).
 Amyrenonylbenzoat 135.
 Amyrin-benzoat 104 (H 124, 125).
 — cinnamat (H 585).
 — nitrobenzoat 250.
 Amyrinsäure (H 646).
 Amyron, Benzoat der Enolform 106.
 Angelica Archangelica, Benzoat einer Oxy-
 carbonsäure aus — (H 168).
 Angelicasäurebenzoessäureanhydrid (H 164).
 Anhydro-benzoylalaninphenylester (H 248).
 — bromphenylthiobenzaminopropionsäure (H 260).
 — chloralbenzamid (E I 102).
 — fenchocarbonsäure (H 89).
 — hippursäureäthylester (H 233).
 — hippursäurephenylester 176 (H 234).
 — hippurylbrenzcatechin (H 234).
 Anisal- s. a. Anisaldehyd-, Anisyliden-.
 Anisal-bisbenzamid (H 212).
 — bisphenylchloracetamid (E I 180).
 Anisaldehyd-benzoylhydrazon 216.
 — dibenzoylmercaptopal 289.
 — hydratdibenzoat (E I 81).
 — methylbenzoylhydrazon (H 324).
 Anisaldibenzoat (E I 81).
 Anisaldoximbenzoat 207 (H 296).
 Anisyl- s. a. Methoxybenzyl-, Methoxyphenyl-.
 Anisylbenzoat (E I 74).
 Anisyliden- s. a. Anisal-.
 Anisyliden-benzhydrazid 216.
 — bisphenylacetamid 301.
 — bisthiobenzoat 289.
 Anthracen-carbonsäure 493, 494 (H 704, 705; E I 303).
 — carbonsäureäthylester (H 705).
 — carbonsäureamid (H 705).
 — carbonsäureanhydrid 493.
 — carbonsäurechlorid 493 (H 705).
 — carbonsäuremethylester 494 (H 706).
 — carbonsäurenitril (H 705; E I 304).
 — carbonsäurephenylester 493.
 — dicarbonsäure 692 (H 959; E I 417).
 Anthracendihydrid- s. Dihydroanthracen-.

Anthracen-hexahydridcarbonsäure (H 669).
 — tetrahydridcarbonsäure s. Tetrahydro-
 anthracencarbonsäure.
 — tricarbonsäure (H 988).
 Anthraflavinsäuredibenzoat (H 160; E I 85).
 Anthragallol-acetatbenzoat 145.
 — benzoat 144.
 — diacetatbenzoat 145.
 — dimethylätherbenzoat 145.
 — methylätheracetatbenzoat 145.
 — methylätherbenzoat 145.
 — tribenzoat (H 161).
 Anthrahydrochinon-dibenzoat 120 (E I 75).
 — methylätherbenzoat 120 (E I 75).
 Anthranylbenzoat 107 (H 127).
 Anthranylbenzoesäure 508.
 Anthrapurpurin-benzoat 145.
 — diacetatbenzoat 146.
 — dibenzoat (E I 86).
 — dimethylätherbenzoat 145, 146.
 — tribenzoat (H 161).
 Anthrarufindibenzoat 143.
 Anthroesäure 494 (H 705; E I 303).
 Anthropo-choloidansäure vgl. 737.
 — isocholoidansäure vgl. 737.
 Antiarolbenzoat (H 144).
 Apiololbenzoat 125.
 Apionoltetrabenzoat 125 (H 144).
 Apocamphancarbonsäure 47 (E I 37).
 Apocampfersäure 529 (H 739, 741; E I 320).
 Apocampfersäuredichlorid (H 742).
 Apocyninbenzoat (H 155).
 Apocynolbenzoat (H 142).
 Apofenchocampfersäure 529 (E I 319).
 Apohesin 390.
 Arnidioldibenzoat (H 135).
 Arsenigsäurebenzoesäureanhydrid (H 181).
 Arsenophenylpropionsäure (E I 265).
 Arsentribenzoat (H 181).
 Aspidinoldibenzoat (H 159).
 Atronsäure (H 710).
 Atropasäure 407 (H 610; E I 251).
 Atropasäure-äthylester (E I 252).
 — amid (E I 252).
 — chlorid (H 610).
 — menthylester (H 610).
 — methylester 407.
 Australolbenzoat 102 (H 122).
 Azido-acetylbenzoylhydrazin (E I 131).
 — äthylbenzamid (E I 97).
 — benzaldoximbenzoat (E I 125).
 — benzoesäure 286 (H 418; E I 168, 169).
 — benzoesäureäthylester (E I 169).
 — benzoesäureamid (H 418).
 — benzoesäuremethylester (H 418).
 — benzoesäurenitril (H 418, 419; E I 169).
 — benzonitril (H 418, 419; E I 169).
 — dimethylbenzoesäure (H 538).
 — essigsäurebenzhydrazid (E I 131).
 — hydrozimtsäure (E I 205).
 — mesitylensäure (H 538).
 — phenylessigsäure (E I 185, 186).
 — phenylmalonsäure (E I 379).

Azido-phenylmalonsäurediäthylester
 (E I 379).
 — phenylmalonsäurediamid (E I 379).
 — phenylpropionsäure (E I 205).
 — xylylsäure (H 538).
 Azodibenzoyl 219 (H 331; E I 136).
 Azodicarbonsäurebisbenzhydrazid (E I 133).
 Azodinapththoyl (E I 275).
 Azoxydicarbonsäurebisamidoxim, Dibenzoat
 (H 300).

B.

Bariumbenzoat 85 (H 108).
 Batylalkohol, Bisnitrobenzoat 266; saures
 Diphthalat 598.
 Benz- s. a. Benzo-.
 Benzacin 304 (H 445).
 Benz-äthoximinoäthyläther (H 312).
 — äthoximinomethyläther (H 310).
 — äthylacethydroxylamin (H 315).
 — äthylbenzhydroxylamin (H 315).
 — äthylphthalylhydroxylamin (H 803).
 — äthylsuccinhydroxylamin (H 316).
 Benzal- s. a. Benzyliden-.
 Benzal-acetatbenzoat (E I 79).
 — acetatnitrobenzoat (E I 160).
 — acetonbenzoylhydrazon (H 322).
 — acetophenonhydrosulfid, Benzoat
 (E I 170).
 — acrylsäure 439 (H 638).
 Benzalbenz-amidin (H 284).
 — amidrazon (E I 135).
 — hydrazid 215 (H 321; E I 130).
 — hydrazidäthylimid (E I 135).
 — hydrazidchlorid 219 (E I 135).
 — hydrazidimid (E I 135).
 — hydrazidin (E I 135).
 — hydrazidoxim (H 330).
 Benzal-bernsteinsäure 643 (H 899; E I 391).
 — bisbenzamid (H 210; E I 102).
 — bisphenylacetamid 301.
 — bisphenylchloracetamid (E I 180).
 — bisphenylthioacetamid (H 461).
 — brombenzhydrazid (H 351, 354).
 — buttersäure 413 (H 620, 622, 623; E I 258).
 — campherxim, Benzoat (H 290).
 — campholsäure 447 (H 646; E I 274).
 — campholsäuredibromid (E I 264).
 — campholsäurehydrobromid 423 (H 632;
 E I 264).
 — capronsäure (H 630).
 — chlorbenzalhydrazin 219 (E I 135).
 — chlorbenzlydrazid (H 339).
 — chlorphenacethydrazid (E I 179).
 Benzalcyan-acetamid 640 (H 895).
 — acetylchlorid (H 895).
 — essigester 640 (H 894; E I 390).
 — essigsäure 639 (H 893; E I 389).
 — essigsäureäthylester 640 (H 894; E I 390).
 — essigsäuremethylester 640 (H 893).
 — propionsäureamid (H 901).

Benzaldehydbenzoyl-alanylglycylhydrazon
(H 249).

- alanylhudrazon (H 250).
- diglycylhydrazon (H 240).
- glycyalanylhudrazon (H 241).
- glycyloaminobutyrylhudrazon (H 242).
- glycyldialanylhudrazon (H 241).
- hudrazon 215 (H 321; E I 130).
- triglycylhydrazon (H 239).

Benzaldehyd-bisbenzoyloxypropylmercaptal
110.

- brombenzoylhudrazon (H 351, 354).
- chlorbenzoylhudrazon (H 339).
- chlorphenacetylhydrazon (E I 179).
- cinnamoylhudrazon (H 591).
- dibenzoylmercaptal 289.
- dibrombenzoylhudrazon 237.
- dinitrobenzoylhudrazon (H 415).
- diphenylacetylhydrazon 470.

Benzaldehydhippuryl-alanylhudrazon (H 241).

- aminobutyrylhudrazon (H 242).
- dialanylhudrazon (H 241).
- diglycylhydrazon (H 239).
- glycylhydrazon (H 240).
- hudrazon (H 246).

Benzaldehyd-hydratacetatbenzoat (E I 79).

- hydratdibenzoat (H 148; E I 79).
- hydrobromidbenzoat (H 148; E I 80).
- hydrochloridbenzoat (H 148).
- hydrojodidbenzoat (E I 80).
- kupfer 85.
- kupferpyridin 85.
- methylbenzoylhudrazon (H 321).
- naphthoylhudrazon (H 650).
- nitrobenzoylhudrazon 274 (H 375, 388, 399).

- nitrohippurylhydrazon (E I 155, 164).
- phenacetylhydrazon (H 446).
- phenylpropionylhydrazon (H 513).
- toluylhydrazon (H 467, 478, 494).
- tribrombenzoylhudrazon 238.

Benzal-dibenzoat (H 148; E I 79).

- dimalonsäuretetraäthylester 732 (H 999).
- dimalonsäuretetramethylester (H 999).
- dinitrobenzhydrazid (H 415).

Benzaldoximbenzoat 202 (H 289; E I 124).

Benzal-glutaconsäure (H 912).

- glutarsäure (H 904, 906).
- hippurylhudrazin (H 246).
- homophthalsäure (E I 411).
- isocaprinsäure (H 630).

Benzallylthioureidoxim (H 306).

Benzal-malonäthylestersäure (H 892).

- malonester (H 892; E I 389).
- malonesterhydrosulfonsäures Kalium (H 893).
- malonitril 640 (H 895).

Benzalmalonsäure 638 (H 891; E I 389).

Benzalmalonsäure-äthylester (H 892).

- äthylesternitril 640 (H 894; E I 390).
- amidnitril 640 (H 895).
- anhydrid, polymeres 639.
- chloridnitril (H 895).

Benzalmalonsäure-diäthylester 639 (H 892; E I 389).

- diamid (H 893).
- dichlorid (E I 389).
- dimenthylester 639.
- dimethylester 639 (H 892; E I 389).
- dinitril 640 (H 895).
- methylesternitril 640 (H 893).
- nitril 639 (H 893; E I 389).

Benzal-methylbenzalbernsteinsäure s. Methyl-
diphenylfulgensäure.

- naphthenylamidrazon (H 661).
- nitrobenzalpropionsäure (H 709).
- nitrobenzhydrazid 274 (H 375, 388, 399).
- nitrophenylessigsäurehydrazid (E I 184).
- palmitinsäure (H 633).
- phenacetylhydrazid (H 446).
- propandicarbonsäure (H 906).

Benzalpropionsäure 407, 409 (H 612, 615; E I 252, 255).

Benzalpropionsäure-äthylester 407, 409 (H 613, 616; E I 252, 255).

- amid 408, 409 (H 613, 616; E I 252).
- anhydrid (H 613).
- chlorid 408 (H 616).
- methylester 407, 409 (H 613, 616; E I 255).

— methylesterpseudonitrosit (H 613).

— nitril 408, 409 (vgl. H 613, 614).

Benzaltolenylamidrazon (H 495).

Benzamid 163 (H 195; E I 96).

Benzamid-benzalhydrazon (E I 135).

- bromid 195 (H 270).
- chlorid 195 (H 270).
- diessigsäure 178.
- dipropionsäurediäthylester 180.
- essigsäurepropionsäurediäthylester 180.
- hexachlorid (H 9).
- hydrazon (H 328).

Benzamidin 199 (H 280; E I 123).

Benzamidin-carbonsäureäthylester (H 285).

— sulfonsäure (H 286).

Benzamidjodid 195 (H 270).

Benzamidoxim 214 (H 304).

Benzamidoxim-acetat (H 307; E I 129).

- äthyläther (H 306).
- benzoat (H 307).
- benzyläther (H 307).
- buttersäure (H 308).
- butyrat (H 307).
- carbonsäureäthylester (H 306).
- dicyanid (H 306).
- dinitrophenyläther (H 307).
- essigsäure (H 308).
- isobuttersäure (H 309).
- kohlsäureäthylester (H 308).
- methyläther (H 306).
- nitrobenzyläther (H 307).
- propionsäure (H 308).
- propyläther (H 307).

Benzamidrazon (H 328).

Benzamidrazon, Glyoxalderivat (H 329).

- Benzamid-sulfindithiocarbonsäures Benzamid-**
sulfim (H 309).
— sulfonsäure (H 289).
Benzamino-acetal (H 210; E I 103).
— acetaldehyd (H 210).
— acetaldehyddiäthylacetal (H 210;
E I 103).
— acetone (E I 103).
Benzaminoacetyl- s. a. **Hippuryl-**.
Benzamino-acetylbenzhydrazid (H 328).
— adipinsäure (H 259).
— äthansulfonsäure 186 (E I 117).
Benzaminoäthyl-alkohol (H 205; E I 99).
— benzylsulfid (H 205).
— carbamidsäureäthylester 187 (H 209).
— carbamidsäuremethylester (H 209).
— dimethylphenyläther (H 205).
— isothioureidoacrylsäure (H 288).
— nitrophenyläther (H 205).
— pentanol 168.
— phenyläther (H 205).
— tolyläther (H 205).
Benzamino-allylessigsäure (H 255).
— allylessigsäureäthylester (E I 114).
— amylnalonsäure 186.
— amylnalonsäurediäthylester 186.
— amyphenyläther (H 206).
— benzolazofornamid (H 210).
— benzoylguanidinovaleriansäure 191.
Benzaminobenzoyloxy- s. a. **Benzoyloxybenz-**
amino-.
Benzamino-bernsteinsäure (H 258; E I 115).
— brenztraubensäure (H 261).
— butan 166 (E I 97).
— buttersäure 180 (H 251).
— butylessigsäureäthylester (E I 114).
— butylisobutyläther (E I 99).
— butylphenyläther (H 206).
Benzaminobutyraldehyd 171.
Benzaminobutyraldehyd-cyanhydrin 185.
— diäthylacetal 171.
— semicarbazone 171.
Benzamino-butyronitril 180.
— butyrylaminobuttersäure 180.
— caprinsäure (H 255).
— capronsäure 181 (H 252, 253;
E I 114).
— capronsäureäthylester 181.
— capronsäureamid 181.
— capronsäurenitril 181 (H 253).
— caprylsäure (H 254).
— caprylsäureäthylester (H 255).
— crotonsäureäthylester (H 260).
— crotonsäurenitril (H 260).
— diäthylsulfid (E I 99).
— diäthylsulfon (E I 99).
— dibenzoyloxypropan 168.
— dibenzoyloxyvaleriansäure 185.
— dihydroxibinsäure (E I 114).
— dimethylbuttersäureäthylester
(E I 114).
— dimethylcaprylsäure (H 255).
— dimethylhexandiol 169.
— dimethylhexanol 168.
— dimethyloctan 167.
- Benzamino-dioxyvaleriansäure** s. **Dioxybenz-**
aminovaleriansäure.
— essigsäure 174 (H 225; E I 107); **Derivate**
s. bei **Hippursäure**.
— formaldehyd (H 213).
— formylelessigsäureäthylester (H 261).
— glutarsäure (H 258, 259).
Benzaminoglykolsäure (E I 116).
Benzaminoglykolsäure-äthylester (H 259).
— amid (E I 116).
— methylester (E I 116).
— phenylester (H 259).
Benzamino-guanidinocaprinsäure 193
(E I 120).
— guanidinovaleriansäure 191 (E I 119).
— heptylphenyläther (H 207).
— hexandicarbonsäure 186.
— hexylphenyläther (H 207).
— hippurylaminomethan (H 236).
Benzaminoisobuttersäure 180 (H 251; E I 112).
Benzaminoisobuttersäure-äthylester (H 251).
— amid (H 251).
— chlorid (H 251; E I 112).
— hydrazid (E I 112).
— methylamid 181.
— methylester (H 251).
— nitril (H 251; E I 112).
Benzaminoisobutylessigsäure 182 (H 253).
Benzaminoisobutyryl-acetonitril (E I 116).
— cyanessigsäureäthylester (E I 117).
— glycin (H 251).
— glycinäthylester 181.
Benzamino-isocaprinsäure 182 (H 253).
— isopropylacrylsäure (H 261).
— isopropylalkohol (H 206; E I 99).
— isovaleriansäure (H 252).
— lävulinsäureäthylester 186.
— lävulinsäureäthylestersemicarbazone 186.
— malonsäure 185 (E I 115).
— malonsäurediäthylester 185.
— methoxystyrol 171.
Benzaminomethyl- s. a. **Hippenyl-**.
Benzaminomethyl-adipinsäure (H 259).
— äthylelessigsäure (H 252).
— benzaminopropionsäure (H 265).
— benzoylharnstoff (E I 105).
— butan 167.
— butanol 168.
— carbamidsäureäthylester (H 208; E I 100).
— carbamidsäurebenzylester (H 208).
— carbamidsäurechlorid (H 208).
— carbamidsäuremethylester (H 208; E I 100).
— carbonimid (H 209; E I 101).
— crotonsäurenitril (H 260).
— diäthylcarbinol 168.
Benzaminomethylen-acetessigsäureäthylester
(H 261).
— acetylacetone (H 210).
— campher 170.
Benzaminomethyl-guanidinovaleriansäure 192.
— hepten 167.
— heptenon 171.
— heptenonsemicarbazone 171.
— isocyanat (H 209; E I 101).
— pentanol 168.

- Benzaminomethyl-schweflige Säure (H 207).
 — valeriansäure (H 254).
 Benzamino-önanthsäure 183.
 — oxallessigsäurediäthylester (H 261).
 — oxovaleriansäureäthylester 186.
 Benzaminooxy- s. a. Oxybenzamino-.
 Benzaminooxy-benzoyloxypropan 168.
 — buttersäure 184 (H 256).
 — buttersäureäthylester 184.
 — butyramid 184.
 — butyriminoäthyläther 184.
 — butyronitril 185.
 — phenyläthylcarbamidsäureäthylester (E I 104).
 — propionsäure 183 (H 255, 256).
 — valeriansäure 185 (H 257; E I 115).
 — valeronitril 185.
 Benzamino-penten (E I 98).
 — pentencarbonsäure 183 (E I 114).
 — phenylbutenon 170.
 — pivalinsäure (H 252).
 — propansulfonsäure (H 262).
 — propendicarbonsäure vgl. Benzamino-propylenedicarbonsäure.
 — propionaldehyddiäthylacetal (H 211).
 Benzaminopropionsäure 179, 180 (H 248, 250; E I 111, 112).
 Benzaminopropionsäure- s. a. Benzoylalanin-.
 Benzaminopropionsäure-äthylamid 180.
 — äthylester 179, 180 (H 248; E I 112).
 — amid 179.
 — chlorid 179 (H 248; E I 112).
 — isoamylamid 179.
 — methylester 179 (s. a. H 248).
 Benzamino-propionylbenzhydrazid (H 328).
 — propylacrylsäure 183.
 — propylalkohol (E I 99).
 — propylenedicarbonsäure (H 261).
 Benzaminopropylenglykol-benzoat 168.
 — benzoatdichlorbenzoat 229.
 — benzoatnitrobenzoat 270.
 — dibenzoat 168.
 — lauroat 168.
 Benzamino-propylphenyläther (H 206).
 — styrol 169.
 — sulfonal (H 211).
 — thioacetamid (E I 111).
 — trimethylenglykol (E I 99).
 — trimethylelessigsäure (H 252).
 Benzaminovaleriansäure 181 (H 251, 252; E I 113).
 Benzaminovaleriansäure-äthylester (E I 113).
 — amid 181 (E I 113).
 — chlorid 181.
 Benz-anisoinbenzoat 139.
 — aurindibenzoat 124.
 — azid 219 (H 332).
 — azidbenzalhydrazon (E I 136).
 — bromamid 195 (H 268; E I 120).
 — chloramid 195 (H 268; E I 120).
 — chloramidin 200.
 — dichloramid 195.
 — diiodamidin 201.
 — dinitrophenoximinomethyläther (H 310).
 Benzenyläthoximbromid (H 317).
 Benzenyl-äthoximchlorid (H 317).
 — äthoximidoessigsäureester (H 314).
 — amidin s. Benzamidin.
 — amidoxim 214 (H 304).
 — amidoximcarbonsäure (H 837, 846).
 — amidrazon (H 328).
 Benzenylbromidoxim-äthyläther (H 317).
 — äthylenäther (H 317).
 — buttersäure (H 318).
 — essigsäure (H 318).
 — isobuttersäure (H 318).
 Benzenylchloridoxim 214 (H 316; E I 129).
 Benzenylchloridoxim-äthyläther (H 317).
 — äthylenäther (H 317).
 — buttersäure (H 317).
 — essigsäure (H 317).
 — isobuttersäure (H 317).
 — methyläther (H 316).
 — nitrobenzyläther (H 317).
 — propionsäure (H 317).
 Benzenyl-dioxytetrazotsäure (H 331).
 — dipropylamidoxim (H 318).
 — fluoridoximessigsäure (H 316).
 — hydrazidin (H 328).
 — methoximchlorid (H 316).
 — naphthénylhydrazidin (H 661).
 — nitritoximessigsäure (H 316).
 — oxyamidoxim (H 318; E I 129).
 — oxytetrazotsäure (H 332).
 — oxytetrazotsäureäthyläther (H 332).
 — oxytetrazotsäuremethylester (H 332).
 — tolenylhydrazidin (H 495).
 — trisbenzylsulfon (H 428).
 Benzhydrazid 214 (H 319; E I 129).
 Benzhydrazid-benzoylimid (H 329).
 — imid (H 328).
 — oxim (H 330).
 Benzhydrolbenzoat s. Benzhydrylbenzoat.
 Benzhydroxamsäure 213 (H 301; E I 128).
 Benzhydroxamsäure-acetat (H 303).
 — äthyläther (H 302).
 — benzoat 213 (H 303; E I 128).
 — benzyläther (H 302).
 — chlorbenzoat (H 339, 341).
 — chlorid 214 (H 316; E I 129).
 — imid 214 (H 304).
 — methyläther 213 (H 302).
 — nitrobenzoat (H 375, 386, 398).
 — nitrobenzyläther 213 (H 302).
 — toluat (H 491).
 Benzhydroximsäure 213 (H 301; E I 128).
 Benzhydroximsäure-amid 214 (H 304).
 — chlorid 214 (H 316; E I 129).
 — dipropylamid (H 318).
 Benzhydryl-benzamid 502, 503.
 — benzhydroxamsäure 502, 503.
 — benzhydroxamsäureacetat 503.
 — benzhydroxamsäurebenzoat 502, 503.
 — benzoat 106 (H 126; E I 70).
 — benzoessäure 502, 503 (H 714; E I 309).
 — benzoessäureäthylester 502.
 — benzoessäuremethylester 502 (H 714).
 — benzoessäurenitril (H 714, 715).

- Benzhydryl-benzoylchlorid** 502 (E I 309).
 — **bernsteinsäure** (H 940).
 — **brommalonsäurediäthylester** (H 935).
 — **buttersäure** 479.
 — **buttersäureamid** 479 (H 687).
 — **campher, Benzoat der Enolform** (H 128).
 — **cyclohexancarbonsäure** 493.
 — **cyclopentancarbonsäure** 492.
 — **cyclopentancarbonsäure** 497.
 — **diphenylcarbonsäure** 509 (H 721).
 — **diphenylcarbonsäuremethylester** 510.
 — **essigsäure** 473 (H 680; E I 286).
 — **essigsäureäthylester** 473 (H 680; E I 286).
 — **essigsäuremethylester** 473 (H 680).
 — **hexahydrobenzoesäure** 493.
 — **isobuttersäure** 479 (H 687).
 — **isobuttersäureamid** 479.
 — **isophthalsäure** (H 965).
 — **maleinsäure** (H 949).
Benzhydrylmalonsäure (H 935; E I 405).
Benzhydrylmalonsäure-äthylester (H 935; E I 406).
 — **äthylesternitril** (H 935).
 — **amid** (H 935).
 — **diäthylester** (H 935; E I 406).
 — **nitril** (H 935).
Benzhydryl-naphthalincarbonsäure (H 720; E I 313).
 — **naphthoesäure** (H 720; E I 313).
 — **nitrobenzoat** 263.
 — **phenylbenzoesäure** 502 (H 721).
 — **propionsäure** 477 (H 685).
 — **terephthalsäure** (H 966).
Benzil-bisbenzoylhydrazon (H 324).
 — **bisoximbenzoat** 204, 205.
 — **dioximidibenzoat** 204, 205.
 — **iminobenzylimid** (H 284).
 — **oximbenzoat** 204 (H 295).
 — **oximbrombenzoat** 236.
 — **oximecinnamat** 392.
 — **oximhydrazon, Benzoat** (E I 131).
Benzimidchloriderotensäureäthylester (H 274).
Benzimino- s. a. Benzoylimino-.
Benzimino-äthyläther 195 (H 271; E I 120).
 — **äthylisothioureidopropionsäure** (H 268).
 — **benzhydryläther** (H 274).
 — **buttersäureäthylester** (H 260).
 — **butyronitril** (H 260).
 — **chloräthyläther** (H 272).
 — **diacetamid** 178 (E I 111).
 — **diacetonitril** 178 (E I 111).
Benziminodiessigsäure 178.
Benziminodiessigsäure-amid 178 (E I 111).
 — **amidcarbaminylmethyramid** (E I 111).
 — **diamid** 178 (E I 111).
 — **dimethylester** 178.
 — **dinitril** 178 (E I 111).
Benzimino-isocamyläther (H 274).
 — **isobutyläther** 196 (H 273).
 — **isobutylelessigsäure** (H 261).
 — **isopropyläther** (H 273).
 — **isothiobenzamid** 291 (E I 171).
 — **methylacetessigsäureäthylester** (H 261).
 — **methylacetylaceton** (H 210).
Benzimino-methyläther 195 (H 270; E I 120).
 — **methylbuttersäurenitril** (H 260).
 — **phenyläther** 196.
 — **propandicarbonsäure** (H 261).
 — **propyläther** 195 (H 273).
 — **sulfid** 292 (E I 171).
Benz-jodamidin 200.
 — **methoximinoäthyläther** (H 312).
 — **methoximinomethyläther** (H 310).
 — **nitrolsäure** (H 319).
 — **nitrosolsäure** (H 318).
Benzo- s. a. Benz-, Benzoyl-.
Benzoate 83 (H 107; E I 59).
Benzochinon-benzimidoximbenzoat (H 292).
 — **benzoylhydrazon** (H 323).
 — **benzoylimidsemicarbazon** (H 210).
 — **benzoyloximbenzoylhydrazon** (H 323).
 — **dibromidoximbenzoat** (H 291).
 — **dichloridoximbenzoat** (H 291).
 — **dimethylimoniumchloridoximbenzoat** (H 292).
 — **dioximbenzoat** (H 292).
 — **hippurylhydrazon** (H 246).
 — **oximbenzoat** (H 292).
 — **oximbenzoylhydrazon** (H 323).
 — **oximhippurylhydrazon** (H 246).
Benzo-chlorhydrin (H 129).
 — **cotoinbenzoat** 142 (H 159; E I 85).
 — **dibutyrin** (H 140).
 — **distearin** (H 140).
Benzoessäure 72, 890 (H 92; E I 54).
Benzoessäure, Salze 83 (H 107; E I 59).
Benzoessäure- s. a. Benz-, Benzo- Benzoyl-.
Benzoessäureacetyl-butylester (H 149).
 — **carbinester** (H 148).
 — **naphthylester** (H 152).
 — **phenylester** 133 (H 151).
 — **propylester** (H 149).
Benzoessäureäthyl-allylcarbinester (H 114).
 — **amid s. Äthylbenzamid.**
 — **butylcarbinester** (H 113).
 — **diäthylaminoäthylcarbinester** (H 175; E I 91).
 — **dithiocarbamidsäureanhydrid** (H 424).
 — **ester** 88 (H 110; E I 62).
 — **esterazin** (H 330).
 — **phenylester** (H 121).
Benzoessäure-allylamid s. Allylbenzamid.
 — **allylester** 93 (H 114; E I 65).
 — **allylnaphthylester** (E I 70).
 — **amid** 163 (H 195; E I 96).
 — **amidoxim** 214 (H 304).
 — **aminoäthylester** 151 (H 172; E I 90).
 — **aminoisopropylester** (H 174; E I 91).
 — **aminopropylester** (H 174; E I 91).
 — **amylamid** 166 (E I 97).
 — **amylester** 92 (E I 64).
 — **amylphenylester** (H 123).
 — **anhydrid** 147 (H 164; E I 88).
 — **anthranylester** 107 (H 127).
 — **azid** 219 (H 332).
 — **azidophenylester** (H 119).
 — **benzhydrylester** 106 (H 126; E I 70).
 — **benzoylbenzimidssäureanhydrid** 196, 204.

- Benzoesäure-benzoylcarbinester** (H 151; E I 81).
 — benzoyltolylester 136 (H 153).
 — benzylester 100 (H 121; E I 68).
 — benzylnaphthylester 107 (H 127, 128).
 — benzyloximinomethylester (H 163).
 — benzylphenylester (H 126).
 — bisdiäthylaminoisopropylester (H 175).
 — bisdiäthylaminopropylester (H 174).
 — bisdimethylaminoisopropylester (H 175).
 — bisdimethylaminomethyläthylcarbinester 154 (H 175; E I 91).
 — bornylester 95 (H 115, 116).
Benzoesäurebrom-acetylnaphthylester (H 152).
 — äthylester (H 112).
 — allylphenylester (E I 69).
 — amylester (H 113; E I 64).
 — benzylester 127 (H 148; E I 80).
 — butylester (E I 63).
 — butylphenylester (H 123).
 — dibrompropylphenylester (E I 69).
 — dimethylphenylester (E I 68, 69).
 — heptylester (E I 64).
Benzoesäurebromid 162 (H 195; E I 95).
Benzoesäurebrom-methoxyacetoxybenzylester (E I 84).
 — methylester 127.
 — methylisopropylphenylester (H 123).
 — methylphenylester (H 120, 121; E I 67, 68).
 — naphthylester (H 125).
 — nitromethoxybenzylester (E I 81).
 — nitrophenylester (H 119).
 — phenylester 97 (H 117).
 — propionyl-naphthylester (H 152).
 — propylester 90 (H 112; E I 63).
Benzoesäure-butylamid 166.
 — butylcarbinester (H 113).
 — butylester 90, 91 (H 112; E I 63, 64).
 — butylphenylester 103 (H 122).
 — carbäthoxybenzimidisäureanhydrid (H 274).
 — carvacrylester 103 (H 123).
 — cerylester (E I 65).
 — cetylester 93 (H 113).
Benzoesäurechlor-acetaminoäthylester (E I 90).
 — acetaminomethylester (E I 79).
 — äthylester 90, 127 (H 112; E I 79).
 — benzylester (H 148).
 — bromdimethoxybenzylester (E I 84).
 — decylester (H 113).
 — dibromphenylester (H 118); s. a. Chlor-dibromphenylbenzoat.
 — diiodphenylester (E I 67).
 — dimethylphenylester (H 122; E I 69).
Benzoesäurechlorid 159 (H 182; E I 94).
Benzoesäurechlor-isopropylester (H 112).
 — jodjodosophenylester (E I 67).
 — jodosophenylester (E I 66).
 — jodphenylester (E I 66).
 — methylester 127 (H 147).
 — methylisopropylphenylester (H 123).
 — methyloctylcarbinester (H 113).
 — methylphenylester 99 (H 120; E I 67, 68).
 — naphthylester (H 125).
 — nitrophenylester 98 (H 119).
Benzoesäurechlor-phenanthrylester (H 127).
 — phenylester 96 (H 117).
 — propylester 90.
Benzoesäure-cinnamylester 103.
 — citronellylester 94.
 — cuminsäureanhydrid (H 547).
 — cyclohexylester (H 114; E I 65).
 — cyclopentylester 94.
 — dehydrohydantoinisäureanhydrid 150.
 — dekahydronaphthylester 95 (H 115).
 — dekalylester 95 (H 115).
 — desylester 136 (H 153).
 — diäthylamid 165 (H 202).
 — diäthylaminoäthylester 151 (H 173).
 — diäthylaminoamylester (E I 91).
 — diäthylaminoisopropylester (H 174).
 — diäthylaminopropylester (H 174; E I 91).
 — diäthylmethylphenylester (H 123).
 — dibenzylcarbinester (H 126).
 — dibenzylthymylester (H 128).
Benzoesäuredibrom-benzylester 128 (E I 80).
 — brommethylphenylester (H 120).
 — dimethylbrommethylphenylester (H 122).
 — dimethylphenylester (H 122; E I 68).
 — jodosophenylester (E I 67).
 — jodphenylester (E I 67).
 — methylisopropylphenylester 103 (H 123).
 — methylphenylester (H 121; E I 67).
 — phenylester 97 (H 118; E I 66).
 — trimethylphenylester (H 122).
Benzoesäuredichlor-bromphenylester (H 118).
 — isopropylester (H 112).
 — jodosophenylester (E I 66).
 — jodphenylester (E I 66).
 — methylphenylester 98 (H 120; E I 67).
 — phenylester 96 (H 117; E I 66).
 — propylester (H 112).
Benzoesäure-dihydroanthrylester (H 126).
 — diisoamylaminoäthylester (H 173).
 — diisoamylaminoisopropylester (H 175).
 — diiodjodosophenylester (E I 67).
 — diiodmethylphenylester (H 121).
 — diiodphenylester 98 (H 118; E I 67).
 — dimethoxybenzylester (E I 77).
Benzoesäuredimethyl-amid 165 (H 201; E I 97).
 — aminoäthylester 151 (H 173; E I 90).
 — aminoisopropylester (H 174).
 — aminomethyläthylcarbinester (H 176; E I 92).
 — aminomethylpropylester (E I 91).
 — aminopropylester 152 (E I 91).
 — aminotrimethylcarbinester (H 175).
 — benzoylphenylester (H 153).
 — benzylester (H 122).
 — cyclohexylester (H 115).
 — dithiocarbamidsäureanhydrid (H 424).
 — naphthylester (H 125).
 — phenylester 102 (H 122).
Benzoesäure-dinitromethylisopropylphenyl-
 — ester (H 123).
 — dinitrophenylester (H 119; E I 67).
 — dinitropropylphenylester (E I 69).
 — diphenylbenzoylcarbinester (H 154).
 — diphenylvinylester (H 127).
 — diphenylsiggsäureanhydrid (H 674).

Benzoessäure-diphenylphenylester (H 128).

— diphenylylester 106 (H 126).

— dipropylamidoxim (H 318).

— dipropylmethylphenylester (H 124).

— dithiocarbamidsäureanhydrid (H 423).

— epibornylester 95.

— fenchylester (H 115).

— fluorenylester 107 (E I 70).

— fluorid (H 181; E I 94).

— formyl-naphthylester (H 152).

— geranylester (H 115).

— heptenylester 94 (H 114).

— heptylester 93.

— hexachlorid (H 9; E I 6).

— hexadecylester 93 (H 113).

— hexylester 93 (H 113).

— hippursäureanhydrid (H 235).

— hydrazid 214 (H 319; E I 129).

— isoamylester 92 (H 113; E I 64).

— isobornylester 95 (H 116).

— isobutylallylcarbinester (H 114).

— isobutylamid s. Isobutylbenzamid.

— isobutylester 91 (H 113; E I 64).

— isocedrylester (H 116).

— isodurysäureanhydrid (H 553).

— isopropylcyclohexylester (E I 65).

— isopropylester 90 (H 112; E I 63).

— isopropylisoamyläthylester (H 113).

— isopropylphenylester 102 (H 122).

— jodbenzylester (E I 80).

— jodheptylester (E I 64).

— jodid 162 (H 195; E I 95).

— jodjodosophenylester (E I 67).

— jodmethylisopropylphenylester (H 123).

— jodophenylester (H 118).

— jodphenylester (H 118).

— jodpropylester (E I 63).

— lanocerinsäureanhydrid 149.

— melissylester (H 114; E I 65).

— menthadienonylester (H 150).

— menthenonylester (H 150).

— menthenylester (H 115).

— menthylester 94 (H 115; E I 65, 66).

— methoxyäthoxybenzylester (E I 77).

— methoxybenzoyloxybenzylester

(E I 77).

— methoxybenzylester (E I 74).

— methoxyphenacylester (E I 84).

Benzoessäuremethyl-acetylcarbinester (H 149).

— äthylaminoisobutylcarbinester (H 176).

— amid 165 (H 201; E I 97).

— aminoäthylester (H 173).

— bromacetylcarbinester (H 149).

— chloracetylphenylester 134 (H 152;

E I 82).

— cyclohexylester 94 (H 114).

— diäthylaminoisobutylcarbinester (H 176).

— dibromacetylcarbinester (H 149).

Benzoessäuremethyl-dimethylamino-isobutyl-

carbinester (H 176).

— methyläthylcarbinester 153, 154 (H 175;

E I 91).

— methylisoamylcarbinester (H 176; E I 92).

— methylisobutylcarbinester (H 176).

— methylpropylcarbinester (H 176; E I 92).

Benzoessäuremethyl-ester 87 (H 109; E I 61).

— isopropylphenylester 103 (H 123; E I 69).

— methyläthylaminoisobutylcarbinester

(H 176).

— methylaminoisobutylcarbinester (H 176;

E I 92).

— naphthylester (H 125; E I 70).

— nonylcarbinester (H 113).

— propylaminoisobutylcarbinester (H 176).

— xyllylcarbinester (H 123).

Benzoessäure-myricylester (H 114; E I 65).

— naphthylester 105 (H 125; E I 70).

— naphthylphenylester (H 127).

— nitril 196 (H 275; E I 121).

Benzoessäurenitro-azidophenylester (H 119).

— benzoessäureanhydrid 251 (H 380, 393).

— benzylester (H 121; E I 68).

— dimethylphenylester (E I 69).

— diphenylylester (H 126).

— methylphenylester 98, 99, 100 (H 120,

121).

— naphthylester (H 125).

— phenylester (H 118, 119).

— vinylphenylester (E I 69).

Benzoessäure-octylester 93 (H 113).

— oleylester 95.

— oxyäthylester 108 (E I 70).

— oxyamidoxim (H 318; E I 129).

— oxypropylester 110.

— pentabromphenylester (E I 66).

— pentachlorphenylester (H 117; E I 66).

— pentylester 92; vgl. a. Benzoessäureamyl-

ester.

— phenacylester 133 (H 151; E I 81).

— phenäthylester (H 121).

— phenäthyl-naphthylester (H 128).

— phenanthrylester (H 127).

— phenoxydiäthylaminoisopropylester

(E I 93).

— phenylester 96 (H 116; E I 66).

— phenyl-naphthylcarbinester (H 127).

— phenylpropylester 103 (E I 69).

— phenylvinylester (H 124).

— propionyl-naphthylester (H 152).

— propylamid s. Propylbenzamid.

— propylester 90 (H 112; E I 63).

— propylester-propylhydrazon (H 330).

— psyllostearylester (H 114).

— santalylester (H 124).

— tetrabrommethylphenylester (H 120).

Benzoessäure-tetrachlor-bromphenylester

(E I 66).

— jodphenylester (E I 67).

— methylphenylester (E I 68).

— phenylester 97 (H 117).

Benzoessäure-tetrahydronaphthylphenylester

(H 127).

— tetramethylbenzhydrylester (H 126).

— thiobenzoessäureanhydrid 289 (H 423).

— thymylester 103 (H 123).

— tolylester 98, 99 (H 119, 120; E I 67, 68).

Benzoessäuretribrom-butylester 91.

— dimethylphenylester (H 122; E I 69).

— methylphenylester 98 (E I 68).

— phenylester (97 (H 118).

- Benzoesäuretrichlor-bromphenylester** 97 (E I 66).
 — butylester 91 (H 113).
 — jodosphenylester (E I 67).
 — jodphenylester (E I 67).
 — methyldimethylphenylcarbinester (H 123).
 — methylphenylcarbinester (H 122).
 — methylphenylester (H 121; E I 67); s. a. Trichlorbenzoyloxytoluol.
 — methyltolylcarbinester (H 122).
 — phenylester 96 (H 117).
Benzoesäure-trijodphenylester (H 118).
 — trimethylbenzhydylester (H 126).
 — trimethylcyclohexylester (E I 65).
 — trimethylphenylester (H 122); s. a. Benzoyloxymesitylen.
 — trinitromethylphenylester (H 120).
 — trinitrophenylester (H 119).
 — triphenyläthylester (H 128).
 — triphenylmethylester 107.
 — triphenylvinylester 108 (H 128).
 — ureidoxim (H 306).
 — vinylester (E I 65).
 — vinylester, polymerer 93.
 — vinylphenylester (H 124).
 — zimtsäureanhydrid (H 586).
Benzofulven-carbonsäure (H 666).
 — carbonsäureessigsäure (H 922).
Benzoin-benzoat 136 (H 153).
 — oximbenzoat (H 296).
Benzol-carbithiosäure 292 (H 427; E I 171).
 — carbonsäure 72, 890 (H 92; E I 54).
 — carbonsäurethiocarbonsäureamid (H 853).
 — dicarbonsäure 580, 608, 611 (H 791, 832, 841; E I 349, 371, 373).
Benzoleinsäure 30 (H 41).
Benzol-hexacarbonsäure 741 (H 1008; E I 443).
 — pentacarbonsäure 737 (H 1006; E I 441).
 — pentacarbonsäurepentamethylester 737.
Benzolsulfonyl- s. Phenylsulfonyl-.
Benzol-tetracarbonsäure 730 (H 997; E I 435).
 — tetracarbonsäuretetramethylester 730 (E I 435).
 — tribenzoesäure (H 989).
 — tricarbonsäure 712 (H 976, 977, 978; E I 428, 430).
Benzo-naphthol 105 (H 125; E I 70).
 — nitril 196 (H 275; E I 121).
 — nitrilhexachlorid (H 9).
 — nitriloxyd 199.
 — norcaradiencarbonsäure (H 668).
 — persäure 157 (H 178; E I 93).
 — phenanthrencarbonsäure (E I 311).
Benzophenon-benzoylhydrazon 215 (H 322).
 — benzoylimid 169.
 — diphenylacetylhydrazon 470.
 — nitrohippurylhydrazon (E I 155).
Benzophosphid (E I 136).
Benzosol (H 130).
Benzoximino-äthyläther (H 311, 312).
 — methyläther (H 309, 310).
 — propyläther (H 314).
Benzoxy- s. a. Benzoyloxy-.
Benzoxy-amidin 214 (H 304).
 — amidoxim (H 318; E I 129).
Benzoyl (Bezeichnung) (H 3).
Benzoyl-acetaldehydbenzoylhydrazon 216.
 — acetamid 171 (H 213; E I 104).
 — acethydroximsäurebenzoat (H 298).
 — acetonbenzoylimid 170.
 — acetopropiodinitril (H 260).
 — acetoxim (H 286).
Benzoyläpfelsäure 149 (H 169).
Benzoyläpfelsäure-äthylesteramid (H 169).
 — diäthylester 149 (H 169).
 — dimethylester (H 169).
 — methylesteramid (H 169).
Benzoylagaricinsäuretrimethylester 150.
Benzoylalanin 179 (H 248; E I 111, 112).
Benzoylalanin-äthylester 179 (H 248; E I 112).
 — amid 179 (H 248; E I 112).
 — azid (H 250).
 — chlorid 179 (H 248; E I 112).
 — hydrazid (H 250).
 — isoamylamid 179.
 — methylester 179 (H 248).
 — nitril (H 250).
 — phenylester (H 248).
Benzoylalaninyl-alanin 180 (H 249; E I 112).
 — alaninäthylester (H 249).
 — alaninbenzalhydrazid (H 250).
 — alaninhydrazid (H 250).
 — aminoisobuttersäure (H 250; E I 112).
 — aminoisobuttersäureamid (H 250; E I 112).
 — chlorid 179 (H 248; E I 112).
 — decarboxyleucin 179.
 — glycyl 179 (H 249; E I 112).
 — glycinäthylester (H 249).
 — glycinazid (H 249).
 — glycinhydrazid (H 249).
 — glycyglycyl (H 249).
Benzoyl-alizarin 142 (E I 85).
 — allophansäureäthylester 172 (H 216).
 — allophansäureamid (H 216).
Benzoylamino- s. Benzamino-.
Benzoyl-ammelin (H 190).
 — amylenitrolamin (H 211).
 — anhydrodichloralharbstoff (E I 79).
 — anisaldoxim 207 (H 296).
 — anthragallol 144.
 — arginin 191 (E I 119).
 — argininäthylester 191.
 — asparagin 185, 186 (E I 116).
Benzoylasparaginsäure 185 (H 258; E I 115).
Benzoylasparaginsäure-amid 185, 186 (E I 116).
 — diäthylester 185 (H 258).
 — diamid 185 Z. 9—10 v. o. (H 258).
 — dichlorid (H 258).
 — dimethylester (H 258; E I 115).
 — methylester (E I 115).
 — methylesteramid (E I 116).
 — methylesterchlorid (E I 115).
Benzoyl-azid 219 (H 332).
 — azimid 219 (H 332).
 — azokresol (H 323).
 — azonaphthol (H 323).
 — azophenol (H 323).
 — azothymol (H 323).
 — benzaldoxim 202 (H 289; E I 124).
 — benzamidin (H 284; E I 123).

- Benzoyl-benzamidoxim (H 307).
 — benzamidrazon (H 329).
 — benzenylhydrazidin (H 329).
 — benzhydroximsäure (H 315).
 — benzhydroximsäureäthyläther (H 315).
 — benzhydroximsäurebenzoat (H 315).
 — benzhydroximsäurechlorid 214.
 — benziloxim 204 (H 295).
 — benzimidchlorid (H 274; E I 121).
 Benzoylbenziminio-äthyläther (H 272).
 — isobutyläther (H 273).
 — methyläther (H 271).
 — propyläther (H 273).
 Benzoyl-benzoin 136 (H 153).
 — benzoylacetamin 170.
 — benzoylalanylhydrazin (H 328).
 — biuret (H 216).
 Benzoylbrom- s. a. Brombenzoyl-.
 Benzoyl-bromid 162 (H 195; E I 95).
 — bromsalicylaldehyd 133.
 — butyramid (H 213).
 — cadaverin 188 (H 262).
 — campher, Benzoat der Enolform 135 (H 152).
 — carbäthoxyäthylendiamin 187.
 Benzoylcarbamidsäure-äthylester 172 (H 215; E I 104).
 — chlorbromisopropylester (E I 105).
 — chlorbrompropylester (E I 105).
 — dibromisopropylester (E I 105).
 — dibrompropylester (E I 105).
 — dichlorisopropylester (E I 105).
 — dichlorpropylester (E I 105).
 — oxyäthylester (H 215).
 Benzoyl-carbaminylthioglykolsäure (H 219).
 — carbohydrazid (E I 132).
 — carbonimid (H 222; E I 106).
 Benzoylchlor- s. a. Chlorbenzoyl-.
 Benzoylchlor-alaninmethylester 179.
 — benzamidoxim (H 337).
 — benzoylhydrazin 228.
 — benzoylhydroxylamin (H 339, 341).
 — carbamidsäureäthylester 195.
 Benzoylchlorid 159 (H 182; E I 94).
 Benzoylchlorsalicylaldehyd 133.
 Benzoyl-cholin 161 (H 173; E I 90).
 — cinnamalacetylhydrazin (H 641).
 — cinnamoylhydrazin (E I 235).
 — cinnamoylhydroxylamin 392 (H 589).
 — curcumin 146.
 — cyanamid 172 (H 217; E I 105).
 — cysteinäthylester (H 256).
 — desoxalsäuretriäthylester (H 172).
 — diacetamin (E I 92, 103).
 — diacetonitril (H 260).
 — diäthylacetamid (E I 104).
 — diglycin 177 (H 237).
 — diglycinamid (= Glycylhippursäureamid) (H 245).
 Benzoyldiglycyl-aminoisobuttersäure 177.
 — glycin 177 (H 237).
 — glycinäthylester 177 (H 238).
 — glycinazid (H 239).
 — glycinhydrazid (H 239).
 — glykolyglycylglycinäthylester (H 237).
 Benzoyl-dihydrocitrinellylamin 167.
 — dihydromenthonylamin 167.
 — dihydroshogaol 138.
 — dileucin 182.
 — dimethylbenzamidoxim (H 533).
 — dimethylleucinol 168.
 — dioxyaceton 136.
 — diphenylacetylhydrazidchlorid 471.
 Benzoyldithiocarbamidsäure-äthylester (H 220; E I 106).
 — benzylester (H 220).
 — brombenzylester (H 220).
 — cetyler (H 220).
 — isoamylester (H 220).
 — isobutylester (H 220).
 — isopropylester (H 220).
 — mesityler (H 220).
 — metylester (H 220).
 — nitrobenzylester (H 220).
 — propylester (H 220).
 — tolu benzylester (H 220).
 Benzoyldithiocarbaminsäure (E I 133).
 Benzoyldithiocarbaminsäure-äthylester (E I 133).
 — benzylester (E I 133).
 — methylester (E I 133).
 — nitrobenzylester (E I 133).
 Benzoyl-fluorid (H 181; E I 94).
 — formamid (H 213).
 — formhydroximsäurebenzoat (H 297).
 — glutaminsäure (H 258, 259).
 — glutaminsäurediäthylester 186.
 — glutaminsäurediamid 186.
 — glutaminsäuredimethylester 186.
 Benzoylglycerin 121 (H 140).
 Benzoylglycerin-aldehyd 136.
 — aldehydoxim 136.
 — aldehydsemicarbazon 136.
 — säure 149.
 — säureäthylester (H 169).
 — säuremethylester (H 169).
 Benzoylglycin 174 (H 225; E I 107).
 Benzoylglycyl- s. a. Hippuryl-.
 Benzoylglycylalanin (H 240).
 Benzoylglycylalanin-äthylester 177 (H 240).
 — amid (H 240).
 — azid (H 241).
 — hydrazid (H 241).
 — isoamylester (H 240).
 — methylester (H 240).
 Benzoylglycylalanyl-alanin (H 240).
 — alaninäthylester (H 240).
 — alaninazid (H 241).
 — alaninhydrazid (H 241).
 — alaninisoamylester (H 240).
 — alaninmethylester (H 240).
 Benzoylglycylamino-buttersäure (H 241, 243).
 — buttersäureäthylester (H 241, 243).
 — buttersäureamid (H 241).
 — buttersäureazid (H 242).
 — buttersäurehydrazid (H 242, 243).
 — buttersäuremethylester (H 241).
 — butyrylaminobuttersäure (H 241).
 — butyrylaminobuttersäureäthylester (H 242).
 — butyrylaminobuttersäureazid (H 242).

Benzoyl-glycylamino-butyrylamino-buttersäurehydrazid (H 242).
 — propionsäure (E I 110).
 Benzoyl-glycylasparaginsäure (H 243).
 Benzoyl-glycylasparaginsäure-bisbenzalhydrazid (H 245).
 — bisisopropylidenhydrazid (H 245).
 — bissalicylalhydrazid (H 245).
 — diäthylester (H 243).
 — diamid (H 243).
 — diazid (H 245).
 — dihydrazid (H 244).
 — dimethylester (H 243).
 Benzoyl-glycylasparagyl-bisasparaginsäurebisbenzalhydrazid (H 244).
 — bisasparaginsäuredihydrazid (H 244).
 — bisglycinäthylester (H 243).
 — diasparaginsäure (H 244).
 Benzoyl-glycyl-dialanilalanin (H 241).
 — glycin 177 (H 237).
 — glycinäthylester 177 (H 237; E I 110).
 — glycinamid (H 237).
 — glycinazid (H 240; E I 110).
 — glycinhydrazid (H 239).
 — isoserin (H 243).
 — isoserinäthylester (H 243).
 — leucinäthylamid 178.
 — leucinäthylester 178.
 — leucylglycin 178.
 — leucylleucin 178.
 — valin 178.
 Benzoyl-glykolaldehyd 128.
 — glykolaldehyddimethylacetal 128.
 — glykolaldehydsäemicarbazon 128.
 — glykolaldoxim 128.
 — glykolyglycinäthylester (H 167).
 — glykolyglycylglycinäthylester (H 167).
 — glykolsäure 147 (H 167; E I 88).
 — glykolsäureäthylester 148 (H 167).
 — glykolsäureamid (E I 88).
 — glykolsäurenitril (E I 88).
 — glykolsäureureid (E I 88).
 — guanidin (H 217; E I 106).
 — harnstoff 172 (H 215; E I 105).
 — hexaglycylglycinäthylester (H 239).
 — hippursäureamid 190 (H 265).
 — hippurylhydrazin (H 328).
 — hippurylmethylendiamin (H 236).
 — homoconiinsäure (H 254).
 — hydantoininsäure (E I 105).
 Benzoylhydrazin 214 (H 319; E I 129).
 Benzoylhydrazin-carbonsäureäthylester (E I 132).
 — carbonsäureamid 218 (H 327; E I 132).
 — carbonsäurehydrazid (E I 132).
 — dithiocarbonsäure (E I 133).
 — dithiocarbonsäureäthylester (E I 133).
 — dithiocarbonsäurebenzylester (E I 133).
 — dithiocarbonsäuremethylester (E I 133).
 — dithiocarbonsäurenitrobenzylester (E I 133).
 Benzoylhydrazino-methylenacetophenon 216.
 — tartronsäurediäthylester 219.

Benzoyl-hydrazin-thiocarbonsäureallylamid (H 327).
 — hydrazin-thiocarbonsäuremethyllamid (H 327).
 — hydroperoxyd 157 (H 178; E I 93).
 — hydroxylamin 213 (H 301; E I 128).
 — hydrozimtsäureamid (H 512; E I 199).
 Benzoylimino- s. a. Benzimino-.
 Benzoyl-iminodiessigsäure 178.
 — iminodipropionsäurediäthylester 180.
 — iminoessigsäurepropionsäurediäthylester 180.
 — iminomethylcampher 170.
 — isäthionsäure (H 172).
 — isocyanat (H 222; E I 106).
 — isoleucin (H 254).
 — isoleucinäthylester (H 254).
 — isoserin (H 256).
 — isothiocyanat 173 (H 222; E I 107).
 — isothioharnstoff (H 423).
 — isovaleriansäureamid (E I 104).
 — isovanillin 137 (H 155).
 — isovanillylidenacetone 138.
 — jodid 162 (H 195; E I 95).
 — jodsälicylaldehyd 133.
 — kohlsäureäthylester (H 166).
 — kresolbenzoat (H 157).
 — kresolbenzoat 136 (vgl. H 153).
 Benzoylleucin 182 (H 253).
 Benzoylleucin-äthylester 182 (H 253).
 — amid (H 254).
 — methylester (H 253).
 — säureäthylester 149.
 Benzoylleucyl-alanilglycin 183 (H 254).
 — aminobuttersäure 183.
 — chlorid 182 (H 254).
 — glutaminsäure 182.
 — glutaminsäuredimethylester 182.
 — glycin 182 (H 254).
 — glycinäthylester 183.
 — glycylalanin 183.
 — leucin 182, 183.
 Benzoyl-lysin 193 (H 266, 267).
 — malaminsäureäthylester (H 169).
 — malaminsäuremethylester (H 169).
 Benzoylmercapto-acetophenon 289.
 — anthrachinon (E I 170, 171).
 — benzylalkohol 288.
 — campher (H 423).
 — crotonsäureäthylester 289.
 — phenanthren (E I 170).
 — tetralin 287.
 Benzoylmethoxy-benzaldoxim 207 (H 296).
 — benziloxim 208.
 — benziloximdimethylacetal 208.
 — zimtaldoxim 207.
 Benzoylmethyl- s. a. Methylbenzoyl-, Phenacyl-.
 Benzoylmethyl-aminomethyläthylmalonsäure 186.
 — aminomethylallylmalonsäure 186.
 — hydrazin (H 320).
 — isoserin (H 257).
 Benzoylmilchsäure (H 167; E I 89).

- Benzoylmilchsäure-äthylester 148 (H 168; E I 89).
 — amid 148 (H 168).
 — chlorid 148.
 — diäthylamid 149.
 — dimethylamid 148, 149.
 — isobutylester (H 167).
 — methylester 148.
 — nitril (E I 89).
 — propylester 148.
 Benzoyl-naphthamidoxim (H 660).
 — naphthol, Benzoat (E I 83); saurer Camphersäureester (E I 329).
 — naphthoylhydrazin, Diimid (H 661).
 — nitraminodimethylbutylen (H 269).
 — nitrat (H 181).
 — nitrit (H 181; E I 94).
 Benzoylnitro- s. a. Nitrobenzoyl-.
 Benzoylnitro-benzaldoxim 202 (H 289).
 — benzamid (H 382).
 — benznitrosäure 255.
 — benzoylaminopropylenglykol 272.
 — benzoylhydrazin 274 (E I 164).
 — benzoylhydroxylamin (H 375, 386, 387, 398).
 — cinnamoylhydrazin 403.
 Benzoyl-ornithin 190, 191, 192 (H 265, 266; E I 119).
 — ornithinmethylester 192.
 — ornithinnitril 192.
 — oximinocyanessigsäuremethylester (H 300).
 — oximinopropionhydroxamsäure 211.
 — oximinopropionhydroxamsäureacetat 211.
 — oximinopropionhydroxamsäurebenzoat 211.
 — oxyacetaldehyd 128.
 — oxyacetophenon 133 (H 151; E I 81).
 — oxyacetylaminocessigsäureäthylester (H 167).
 — oxyacetylglycylglycinäthylester (H 167).
 — oxyacrylsäureäthylester (H 168).
 Benzoyloxyäthyl-allylthioharnstoff 151.
 — amin 151 (H 172; E I 90).
 — anthrachinonylsulfid (E I 70, 71).
 — benzamid (H 205).
 — benzylsulfon 109.
 Benzoyloxyäthylcarbamidsäure-äthylester (E I 127).
 — benzylerster (E I 128).
 — butylester 209.
 — isoamylester (E I 128).
 — isobutylester (E I 127).
 — phenylester 209.
 — propylester (E I 127).
 — toylester 209, 210.
 Benzoyloxyäthyl-dibenzoylguanidin 173.
 — diisoamylamin (H 173).
 — diphenylmethan 106.
 — diphenylpropan 107.
 — guanidin 151.
 Benzoyloxyäthylidenmalonsäure-äthylester-nitril (H 170).
 — methylesternitril (H 170).
 Benzoyloxyäthyl-phenylbutan 103.
 — quecksilberjodid 157 (H 178).
 — sulfonäthan (H 129).
 — tolylsulfid 109.
 — tolylsulfiddibromid 109.
 — tolylsulfiddijodid 109.
 — tolylsulfon 109 (H 129).
 — tolylsulfoxid 109.
 — triisoamylammoniumhydroxyd 151.
 — tripropylammoniumhydroxyd 151.
 — urethan (E I 127).
 — vinyläther 108.
 Benzoyloxy-aminobuttersäure 156.
 — aminomethylamylen (E I 92).
 — aminopropionsäure 155.
 — anisylidenacetophenon 139, 140.
 — anthracen 107 (H 127).
 — anthrachinon 140 (E I 84).
 — anthranylmethylenanthron (H 154).
 — benzalacetone 135 (H 152).
 — benzalacetophenon 136 (H 153, 154; E I 82).
 — benzalbisbenzamid (H 212).
 — benzalcampher 135 (H 152).
 — benzaldehyd (H 151; E I 81).
 — benzaldehydsemicarbazone (E I 81).
 — benzaldoxim (H 151).
 — benzaldoximbenzyläther (H 151).
 — benzalhydrindon (H 154).
 — benzalindanon (H 154).
 Benzoyloxybenzaminobuttersäure (H 257).
 — methylpentan (H 207).
 — pentan (H 207).
 — valeriansäure (H 257).
 Benzoyloxy-benzanthron 136.
 — benzhydrol (H 136).
 — benzoanthracen 108.
 — benzofluorenon (E I 83).
 — benzophenanthrenchinon (E I 85).
 — benzophenon (H 152).
 Benzoyloxybenzoyl-carbamidsäureisoamylester 213 (E I 129).
 — carbamidsäuretoylester 213.
 — cyclohexen (E I 82).
 — mercaptoäthan 287.
 — mercaptobenzol (E I 170).
 — mercaptodinaaphthyläther 288.
 — mercaptopropan 287.
 — mercaptotoluol (E I 170).
 — naphthalin (E I 83).
 Benzoyloxybenzyl-aceton 134.
 — acetonsemicarbazone 134.
 — alkohol 115 (E I 73).
 — benzoat 115.
 Benzoyloxybenzyliden- s. a. Benzoyloxybenzal-.
 Benzoyloxy-benzylidenacetone 135 (H 152).
 — benzylidenacetophenon 136 (H 153, 154; E I 82).
 — benzylidenecampher 135 (H 152).
 — benzylinaphthalin 107 (H 127, 128).
 — benzylphosphinsäure (H 148).
 — bernsteinsäure 149 (H 169).
 — bisbenzoylmercaptobenzol 288.
 — bisbenzoylmercaptotoluol 288.

- Benzoyloxy-bisdiäthylaminobenzoyloxybenzyltoluol (H 143).
 — bisdimethylaminoisobuttersäureäthylester 156.
 — bismethoxybenzoyloxyphenylheptatrienon 146.
 — bisphenylsulfonpropan (H 141).
 — butadienaldehyd 130.
 — buttersäureamid (E I 89).
 — buttersäureisobutylester (H 168).
 — buttersäurenitril (E I 89).
 — butylbenzaldoximbenzoat (H 296).
 — butylbenzamid (H 206; E I 99).
 — butylbenzol 103 (H 122).
 — butylphosphinsäure (H 148).
 — campher 132.
 — caprylsäureamid (E I 90).
 — caprylsäurenitril (E I 90).
 Benzoyloxy-carbamidsäure-äthylester (H 299; E I 126).
 — benzylester (E I 127).
 — butylester 209.
 — chlorphenylester 209.
 — isoamylester 209 (E I 127).
 — isobutylester (E I 127).
 — methylester (E I 126).
 — nitrophenylester 209.
 — phenylester 209.
 — propylester 209 (E I 127).
 — tolylester 209.
 Benzoyloxy-chalkon 136 (H 153, 154; E I 82).
 — chlornitrobenzylacetophenon (E I 82).
 — chlorphenylsulfonstyrol 117.
 — chrysenchinon (E I 85).
 — crotonsäureäthylester (H 168).
 — cyanocrotonsäureäthylester (H 170).
 — cyanocrotonsäuremethylester (H 170).
 — cyclohexanon 129 (E I 80).
 — cyclohexen 95.
 — cyclohexylbenzol 104.
 — cyclopentenon-cyclohexanspiran 132.
 Benzoyloxy-diäthylamino-äthylbuttersäure-äthylester 156.
 — methylbuttersäure, Derivate 156.
 Benzoyloxy-diäthyllessigsäureamid (E I 89).
 — diäthyllessigsäurenitril (E I 89).
 — dibenzyl 106 (E I 70).
 — diisopropyl-naphthalin 105.
 Benzoyloxydimethyl-acetophenonoximbenzoat 207.
 — aminodiäthyläther 109.
 — aminodimethylbuttersäureäthylester 156.
 — aminoisobuttersäure (H 177).
 — aminoisobuttersäureäthylester (H 177; E I 93).
 — aminoisobuttersäureisoamylester (H 178).
 — aminoisobuttersäuremethylester (H 177).
 — aminoisobuttersäurepropylester (E I 93).
 — aminomethylbutan 153 (H 175; E I 91).
 — aminomethylbuttersäureäthylester 156.
 — aminomethylbutyronitril 156.
 — benzaldehyd (H 152).
 — benzol s. Benzoyloxyxytolol.
 — benzophenon (H 153).
 — buten 94.
 Benzoyloxy-dimethylcyclohexanon (E I 81).
 — dimethylhydrindon 135 (E I 82).
 — dimethylactin 95.
 — dinitrophenylpropylen (H 124).
 — dioxoamylen (H 154).
 Benzoyloxydiphenyl 106 (H 126).
 Benzoyloxydiphenyl-äthan 106.
 — butadien (H 127).
 — cyclopentenon (E I 83).
 — methan (H 126).
 — propan 107 (H 126).
 — propen 107.
 Benzoyloxy-epicampher 132.
 — essigsäure 147 (H 167; E I 88).
 — essigsäureäthylester 148 (H 167).
 — essigsäureamid (E I 88).
 — essigsäurenitril (E I 88).
 — essigsäureureid (E I 88).
 — fluoren 107 (E I 70).
 — fluorenon (H 153).
 — heptanol 111.
 — hepten 94 (H 114).
 — heptylen 94 (H 114).
 — hexylen (H 114; E I 65).
 — hydrinden 104.
 — hydrindon 135.
 — isoamylcarbamidsäureäthylester (E I 128).
 — isoamylurethan (E I 128).
 — isobuttersäureamid (E I 89).
 — isobuttersäurenitril (E I 89).
 — isobutyllessigsäurenitril (E I 89).
 — isocaproonsäureäthylester 149.
 — isocaproonsäurenitril (E I 89).
 — isopropyl-naphthalin 105.
 — isopropylphosphinsäure (H 148).
 — isovaleriansäureamid (E I 89).
 — isovaleriansäurenitril (E I 89).
 — menthadien 95.
 — mercaptodinäphthyläther 118.
 — mesitylen 103.
 — mesitylenaldehyd (H 152).
 Benzoyloxymethyl-acetophenon 134 (E I 82).
 — acrylsäureäthylester (H 168).
 — äthylbenzol 103.
 — amylbenzamid (H 207).
 — anthrachinon 140.
 — benzophenon 136 (H 153).
 — benzoylacetone 138.
 — benzoylmilchsäureamid (H 168).
 — butenon 129.
 — butylbenzamid (H 207).
 — camphan 95.
 — campher 132 (E I 81).
 — carvomenthon 129.
 — cyclopentanon 129.
 — cyclopentenon 130.
 — diäthylamin 127.
 — diäthylbenzol 103.
 — dihydrocarvon (E I 81).
 — diphenyl 106.
 — diphenyläther 114.
 — diphenylbutan 107.
 — diphenylmethan 106.
 — diphenylpropen 107.

Benzoyloxymethylen-aceton 128.
 — acetonsemicarbazon 129.
 — acetophenon 134.
 — acetylaceton (H 155).
 — bernsteinsäurediäthylester 149 (H 169).
 — campher 133 (H 150).
 — campholmethylester 132.
 — chloressigsäureäthylester (E I 90).
 — cyclohexanon 130.
 — cyclohexanonsemicarbazon 131.
 — desoxybenzoin (E I 83).
 — epicampher 133.
 — fluoren (H 127).
 — glutaconsäurediäthylester (E I 90).
 — glutaconsäuredimethylester (H 170).
 — hydrindon (E I 82).
 — menthon (H 150).
 — phenylacetaldehyd 134.
Benzoyloxymethyl-fluoren 107.
 — hepten 94 (H 114, 115).
 — heptylen 94 (H 114, 115).
 — hydrindon 135 (E I 82).
 — hydrindonoximbenzoat 207.
 — menthanon 129.
 — menthon 129.
 — naphthalin 105.
 — penten 94.
 — phenylbutan 103.
 — phenylpropan 103.
 — phenylpropylen (H 124; E I 69).
 — propiophenon 134 (E I 82).
 — propiophenonoxim 134.
 — tetrahydrobenzaldoximbenzoat 207.
 — tetrahydrocarvon 129.
 — triphenylcarbinol (E I 76).
 — triphenylpropylen (H 128).
 — valeriansäureamid (E I 89).
 — valeriansäurenitril (E I 89).
Benzoyloxy-naphthaldehyd (H 152).
 — naphthochinonoximbenzoat 208.
 — nitrobenzoyloxyaminopropan 269.
 — nonadecantricarbonsäuretrimethylester 150.
 — nonylaldehyd 128.
 — nonylen (H 115).
 — oktahydroanthracen 104.
Benzoyloxyoxo-butan (H 149).
 — diphenylpropylen 136 (E I 82, 83).
 — hexan (H 149).
 — pentan (H 149).
 — phenylinden (E I 83).
 — propan (H 148).
 — tolylinden (E I 83).
 — triphenyläthan (H 154).
 — triphenylbutan (H 154).
Benzoyloxy-pelargonaldehyd 128.
 — pelargonaldehyddimethylacetal 128.
 — pentadienal 130.
 — pentamethylenecyclopentenon 132.
 — pentaphenylcyclopentan 108.
 — perylen (E I 70).
 — phenanthren (H 127).
 — phenanthrenchinon (H 157).
 — phenoxyacetophenon (H 130).
 — phenylamylen (H 124).

Benzoyloxyphenyl-butan 103.
 — butanon 135.
 — cyclohexan 104.
 — hydrinden 107.
 — indenon (E I 83).
 — jodidchlorid (H 118).
 — methoxyphenyläthan 119.
 — naphthochinon (H 157).
 — penten s. Benzoyloxyphenylamylen.
 — pentanon 135.
 — pentin (H 124).
 — propylbenzylidencyclohexen 107.
 — sulfonäthan (H 129).
 — sulfonpropan (H 129).
 — sulfonstyrol 117.
Benzoyloxy-phloracetophenon 144.
 — phloracetophenontriacetat 144.
 — phoron 132 (E I 81).
 — propen s. Benzoyloxypropylen.
Benzoyloxypropionsäure (H 167; E I 89).
Benzoyloxypropionsäure-äthylester 148 (H 168; E I 89).
 — amid 148 (H 168).
 — benzoyloxymethylamid (H 168).
 — isobutylester (H 167).
 — methylester 148.
 — nitril (E I 89).
 — propylester 148.
Benzoyloxy-propionylchlorid 148.
 — propiophenon 133 (E I 82).
 — propylamin (H 174; E I 91).
 — propylbenzamid (H 206).
 — propylbenzylsulfid 110.
 — propylen 93 (H 114; E I 65).
 — propyltriisooamylammoniumhydroxyd 152.
 — resacetophenon 141.
 — resacetophenondiacetat 141.
 — styrol (H 124).
 — tetrahydroanthracen 106.
 — tetralin 104.
Benzoyloxytetramethyl-bicyclopentanon 132 (E I 81).
 — cyclopentanon 129.
 — cyclopentanonoxim 129.
 — cyclopentanonoximbenzoat 206, 207.
 — cyclopentenon 132 (vgl. E I 81).
 — diphenylmethan (H 126).
Benzoyloxy-thiobenzaldehyd (H 151).
 — tolylindenon (E I 83).
 — tolylsulfonäthan 109 (H 129).
 — tolylsulfonstyrol 117.
 — trimethylamylen (E I 65).
 — trimethyldiphenylmethan (H 126).
 — trimethylenphenanthren 107.
 — trimethylpenten s. Benzoyloxytrimethyl-amylen.
 — trioxheptamethyldiphenylmethantetrahydrid (H 160).
Benzoyloxytriphenyl-äthylen 108 (H 128).
 — amylen (H 128).
 — chlormethan (E I 70).
 — methan 107.
 — penten s. Benzoyloxytriphenylamylen.
 — propan 108.
 — propin 108.

- Benzoyloxy-triphenylpropylen (H 128).
 — trisbenzoylmercaptobenzol 288.
 — undecylen (H 115).
 — urethan (H 299; E I 126).
 — valeraldehyd 128.
 — valeraldehyddimethylacetal 128.
 — vinylphenylketon 134.
 — vinyltolylketon 135.
 — xylol 102 (H 122).
 Benzoyl-pentaglycylglycin 177 (H 238).
 — pentaglycylglycinäthylester (H 239).
 — pentamethylendiamin 188 (H 262).
 — peroxyd 157 (H 179; E I 93).
 — phenacetamid (H 438; E I 175).
 — phenacetamidoxim (H 446).
 — phenacetiminoäthyläther (H 441).
 — phenacetylhydroxylamin (E I 178).
 — phenylpropionylhydroxylamin (H 512).
 — phloracetophenon 141.
 — phloroglucinaldehyd 141.
 — phosphamidsäure (H 269).
 — phosphamidsäuredichlorid (H 269).
 — phthalamidsäure 601 (H 811).
 — propionamid (H 213).
 — protocatechualdehyd 137.
 Benzoylpseudoäthyl-hydantoinssäure (E I 106).
 — hydantoinssäureäthylester (E I 107).
 — thiohydantoinssäure (E I 107).
 — thiohydantoinssäureäthylester (E I 107).
 — ureidomalonamid (E I 106).
 Benzoyl-pseudomethylhydantoinssäureäthyl-
 ester (E I 106).
 — putrescin 187.
 — salicylalacetamid (H 151).
 — salicylalaceton (H 152).
 — salicylaldehyd (H 151; E I 81).
 — salicylaldoxim (H 151).
 — salicylaldoximbenzoat (H 296).
 — salicylaldoximbenzyläther (H 151).
 — sarkosin (H 247).
 — schwefelsäure 159 (E I 94).
 — semicarbazid 218 (H 327; E I 132).
 — semicarbazidessigsäureäthylester
 (E I 134).
 — semicarbazidpropionsäure (H 327).
 — senföl 173 (H 222; E I 107).
 — serin 155, 183 (H 255).
 — serinäthylester (H 255).
 — serinamid 183.
 — serinmethylester 155, 183.
 — succinamidsäure (H 215).
 — succinylhydrazidsäure (E I 132).
 — sulfamidsäure (H 269).
 — sulfomonopersäure (H 181).
 — superoxyd s. Dibenzoylperoxyd.
 — taurin 186 (E I 117).
 — tetradecylpropionsäureamid (H 213).
 — tetraglycylglycin 177 (H 238).
 — tetraglycylglycinäthylester (H 238).
 — tetraglycylglycinhydrazid (H 239).
 — tetramethylendiamin 187.
 Benzoylthio- s. a. Benzoylmercapto-.
 Benzoylthio-benzamid (H 425).
 — benzhydroximsäurebenzoat (H 426).
 — carbamidsäureäthylester (H 218; E I 106).
 Benzoylthiocarbamidsäure-isoamylester
 (H 219).
 — isobutylester (H 219).
 — isopropylester (H 219).
 — methylester (H 218; E I 106).
 — phenylester (H 219).
 Benzoylthiocarbaminyl-benziminoäthyläther
 (H 272).
 — benziminoisobutyläther (H 274).
 — mercaptoisobuttersäureäthylester (H 221).
 — mercaptomalonssäurediäthylester (H 221).
 — phenacetiminoäthyläther (H 441).
 — phenacetiminomethyläther (H 440).
 — thioglykolykcarbamidsäureäthylester
 (H 221).
 — thioglykolsäureäthylester (H 220).
 — thioglykolsäuremethylester (H 220).
 — thioglykolsäurephenylester (H 221).
 — thiomilchsäureäthylester (H 221).
 Benzoylthio-carbimid 173 (H 222; E I 107).
 — glykolsäureamid (H 424).
 — harnstoff 173 (H 219; E I 106).
 — harnstoffmalonssäurediäthylester
 (E I 106).
 — hydantoinssäure (E I 106).
 — hydantoinssäureäthylester (E I 106).
 — salicylaldehyd (H 151).
 — semicarbazid 218.
 — sulfid (H 180; E I 94).
 — toluylsäureamid (H 507).
 — ureidomalonssäurediäthylester (E I 106).
 Benzoyl-tolamidoxim (H 467, 493).
 — tolenylhydrazidin (H 495).
 — tolhydroximsäureäthyläther (H 494).
 — toluylylhydrazin 331.
 — toluylylhydroxylamin (H 491).
 — toluylsäureamid (H 487; E I 188, 194).
 — traubensäurediäthylester (H 171).
 — tribrombenzoylhydrazin 238.
 — trichlormilchsäurenitril (H 168).
 — tridecylamin 167.
 Benzoyltriglycyl-glycin 177 (H 238).
 — glycinäthylester (H 238).
 — glycinazid (H 239).
 — glycinhydrazid (H 239).
 Benzoyl-trimethylendiamin (E I 117).
 — urethan 172 (H 215; E I 104).
 — valin (H 252).
 — valylglycylglycin 181.
 — vanillylidenaceton 138.
 — vanillylidenmethylheptylketon 138.
 — vanillylidenmethyloctylketon 139.
 — vinylbenzoylhydrazin 216.
 — wasserstoffperoxyd 157 (H 178; E I 93).
 — weinsäure (H 170).
 — weinsäureäthylester (H 170).
 — weinsäurediäthylester 150 (H 170).
 — weinsäurediisobutylester (H 171).
 — weinsäuredimethylester 149.
 — yangonol vgl. 139.
 — zimtaldoxim 202 (H 290).
 Benz-ozon 157 (H 179; E I 93).
 — tolhydroxamsäure (H 491).
 — tolhydroxamsäureäthyläther (H 491).
 — tolhydroxamsäuremethylester (H 491).

- Benzureidoxim (H 306).
 Benzyl-acrylsäure 409.
 — acrylsäureäthylester 410.
 — acrylsäuredibromid 358.
 — adipinsäure 635.
 — adipinsäurediäthylester 635.
 — äthylenglykolbenzoat 116.
 — allylamin (H 811).
 Benzylaminoformylcyanoglutaconsäure-diäthylester 732.
 — methylesteräthylester 732.
 Benzyl-anthracencarbonsäure (E I 313).
 — benzalbrezweinsäure (H 959).
 — benzalbuttersäure (E I 302).
 — benzalpropionsäure 490 (H 703).
 — benzamidoxim (H 307).
 — benzhydrylbernsteinsäure (H 967).
 — benzoat 100 (H 121; E I 68).
 Benzylbenzoesäure 471 (H 676, 677; E I 283, 284).
 Benzylbenzoesäure-äthylester 472.
 — amid (H 676).
 — methylester 472 (H 676).
 — nitril 472 (H 676, 677).
 — phenylester 472.
 Benzylbenzoyl-hydroxylamin (H 302).
 — isothioharnstoff (H 219).
 — oxymethylenacetone 135.
 — oxymethylenhydroxylamin (H 163).
 Benzylbenzyliden- s. a. Benzylbenzal-.
 Benzyl-benzylidenpropionsäure 490 (H 703).
 — bernsteinsäure 628 (H 877; E I 384).
 — bernsteinsäuredichlorid 628.
 — bisäthylphenyllessigsäure (E I 310).
 — brombenzyllessigsäure (H 683).
 — brommalonsäure (H 870; E I 382).
 — butanocarbonsäure 369 (H 565).
 — butandicarbonsäure 635.
 — buttersäure 362 (H 558; E I 216).
 — buttersäurechlorid 362 (H 558; E I 216).
 — buttersäurenitril 362.
 — campholensäure (E I 273).
 — campholensäureamid (E I 273).
 — campholensäurenitril (E I 273).
 — campholsäure (E I 264).
 — campholsäurechlorid 423.
 — campholsäuremethylester (E I 264).
 Benzylcarboxy-aconitsäuretetraäthylester (H 1002).
 — bernsteinsäure 715 (H 982).
 — brezweinsäuretriäthylester (H 984).
 — glutaconsäuretriäthylester (H 986; E I 432).
 — glutarsäure 715 (H 983).
 — glutarsäuretriäthylester 715.
 Benzyl-chloridcarbonsäure 325, 331 (H 479, 498; E I 195).
 — chlormalonsäurediäthylester (H 870).
 — chlormalonsäurediamid 621 (H 870).
 — cinnamat 388 (H 584; E I 231).
 — crotonsäure 413 (H 621, 623; E I 258).
 — crotonsäureäthylester 413.
 — crotonsäurechlorid 413.
 — cyanacetamid 620 (H 870).
 Benzylcyan-bernsteinsäurediäthylester (H 982).
 — essigsäure 620 (H 869; E I 382).
 — essigsäureäthylester 620 (H 870).
 — essigsäurechlorid (E I 382).
 Benzylcyanid 302 (H 441; E I 176); Mononatriumverbindung 304; Dinatriumverbindung (E I 177 Z. 19 v. o.); Monokaliumverbindung 304.
 Benzyl-cyanidcarbonsäure (H 859, 861).
 — cyanidcarbonsäureamid (H 861).
 — cyanmalonsäureäthylesteramid 714.
 — cyanoform (H 981).
 — cyclopropanicarbonsäure 415 (E I 261).
 — cyclopropanicarbonsäureamid 415 (E I 261).
 — dicarboxyglutaconsäuretetraäthylester (H 1002; E I 436).
 — dicarboxyglutarsäuredinitril (H 1000).
 — dicyanglutarsäure (H 1000).
 — dicyanglutarsäurediamid 732.
 — diphenylenessigsäure (E I 312).
 Benzylendihydroanthracencarbonsäure 509.
 Benzyl-essigsäure 337 (H 508; E I 196).
 — fluorencarbonsäure (E I 312).
 — fumarsäure (H 901).
 — glutaconsäure 644 (H 904; E I 392).
 — glutarsäure 632, 633 (H 885).
 — hexancarbonsäure (E I 223).
 — homophthalsäure (H 933; E I 405).
 — homophthalsäurediäthylester (E I 405).
 — homophthalsäurediamid (H 933).
 — homophthalsäuredinitril (H 933).
 — hydratropasäure (H 684).
 — hydrocinnamat 339 (H 511).
 — hydrocinnamylmalonsäure 673.
 — hydrocinnamylmalonsäurediäthylester 673.
 Benzyliden- s. a. Benzal-.
 Benzyliden-aminopropylenglykoldibenzoat 155.
 — azelainsäure 648.
 — benzhydrazid 215 (H 321; E I 130).
 — bernsteinsäure 643 (H 899; E I 391).
 — bernsteinsäureäthylester (H 900).
 — bernsteinsäurediäthylester (H 900; E I 391).
 — bernsteinsäuredimethylester (H 900).
 — bisbenzamid s. Benzalbisbenzamid.
 — bisphenylacetamid 301.
 — bistiobenzoat 289.
 — buttersäure 413 (H 620, 622, 623; E I 258).
 — buttersäurechlorid 412.
 — campholsäure 447 (H 646; E I 274).
 — chlorbenzylidenhydrazin 219 (E I 135).
 Benzylidencyan-acetamid 640 (H 895).
 — essigester 640 (H 894; E I 390).
 — essigsäure 639 (H 893; E I 389).
 — essigsäureäthylester 640 (H 839; E I 390).
 — essigsäuremethylester 640 (H 893).
 Benzyliden-dimalonsäuretetraäthylester 732 (H 999).
 — dimalonsäuretetramethylester (H 999).
 — fluorenylidenbernsteinsäure (H 969).
 — indencarbonsäure 498.
 — korksäure 648.

- Benzylidenmalonsäure 638 (H 891; E I 389).
 Benzylidenmalonsäure- s. Benzalmalonsäure-.
 Benzylidenpropionsäure 407, 409 (H 612, 615; E I 252, 255).
 Benzylidenpropionsäure-äthylester 407, 409 (H 613, 616; E I 252, 255).
 — amid 408, 409 (H 613, 616; E I 252).
 — anhydrid (H 613).
 — chlorid 408 (H 616).
 — methylester 407, 409 (H 613, 616; E I 255).
 — nitril 408, 409 (vgl. H 613, 614).
 Benzyl-indencarbonsäureäthylester 497.
 — isoacnitsäuretriäthylester (H 986).
 — isobuttersäure (H 559; E I 217).
 — isophthalsäure (H 928).
 — isovaleriansäure (H 565).
 — kresolbenzoat 106.
 — maleinsäure (H 901).
 — malonazidsäure 621.
 — malonester 620 (H 869; E I 381).
 Benzylmalonsäure 619 (H 868; E I 381).
 Benzylmalonsäure-äthylester 620 (H 869).
 — äthylesteramid (H 869).
 — äthylesternitril 620 (H 870).
 — amid 620.
 — amidnitril 620 (H 870).
 — azid 621.
 — benzylidenhydrazid 621.
 — bisbenzalhydrazid (E I 382).
 — bisnitrobenzylester (E I 381).
 — chloridnitril (E I 382).
 — diäthylester 620 (H 869; E I 381).
 — diamid (H 869).
 — diazid (E I 382).
 — dichlorid (E I 382).
 — dihydrazid (E I 382).
 — dimethylester 620 (H 869).
 — dinitril (H 870).
 — hydrazid 620.
 — nitril 620 (H 869; E I 382).
 Benzyl-malonylchlorid (E I 382).
 — mercaptophenacetaminopropionsäure 302.
 — methantricarbonsäureäthylesterdinitril (H 981).
 — methantricarbonsäuretrinitril (H 981).
 — methylglutaconsäure (E I 394).
 — naphthalindicarbonsäure 694.
 — naphthalsäure 694.
 — naphthalsäuredimethylester 694.
 — naphtholbenzoat 107 (H 127, 128).
 Benzyl-naphthyl-isobernsteinsäure 695.
 — isobernsteinsäurediäthylester 695.
 — methylessigsäure 499.
 — methylmalonsäure 695.
 — methylmalonsäurediäthylester 695.
 Benzyl-nitrobenzamidoxim (H 387).
 — nitrobenzoat 250, 261 (H 392).
 — pentancarbonsäure 371 (E I 222).
 — phenacetamidoxim (H 446).
 — phenacetylcestein 302.
 Benzylphenäthyl-äthylendicarbonsäure 691.
 — bernsteinsäure 673.
 — essigsäure 478 (E I 290; vgl. a. H 686).
 Benzylphenäthyl-essigsäureamid 478.
 — essigsäurechlorid 478 (E I 290).
 — essigsäurementhylester (E I 290).
 — fumarsäure 692.
 Benzyl-phenäthylidenbernsteinsäure 692.
 — phenäthylmaleinsäure 691.
 — phenäthylmalonsäure 672 (E I 409).
 — phenäthylmalonsäurediäthylester 672 (E I 409).
 — phenylacetat 298 (H 435).
 — phenylpropylessigsäure 480.
 — phenylpropylmalonsäure 673.
 — propandicarbonsäure 633 (H 885).
 — propantetracarbonsäuredinitril (H 1000).
 — propantricarbonsäure (H 983).
 — propolsäure 439.
 — propionsäure 357 (H 542).
 — propionsäure, Derivate s. bei Methylbenzyl-essigsäure.
 — styrylessigsäure 490 (H 703).
 — sulfonallylphthalamidsäure (H 811).
 — terephthalsäure (H 928).
 Benzylthio- s. a. Benzylmercapto-.
 Benzylthio-äthylbenzamid (H 205).
 — äthylphthalamidsäure (H 810).
 — benzamid (H 676).
 — benzhydroximsäure (H 426).
 — benzhydroximsäurebenzoat (H 426).
 — benzoessäureamid (H 676).
 Benzyl-valeriansäure 369 (H 565).
 — valeriansäurechlorid 369.
 — valeriansäurenitril 369.
 — vinyllessigsäure 412 (H 621; E I 258).
 — vinyllessigsäureäthylester 412.
 — vinyllessigsäurechlorid 413.
 — xylylessigsäure 478.
 — xylylmalonsäure 672.
 — zimtsäure 488 (H 699, 700; E I 298, 299).
 — zimtsäure, Derivate (E I 299).
 Bernsteinöl, saures Phthalat des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ aus — (E I 360).
 Bernsteinsäure-amidbenzhydrazid (E I 132).
 — benzhydrazid (E I 132).
 — benzoylamid (H 215).
 — bisamidoxim, Dibenzoat (H 299).
 — bisbenzoylamid (H 215).
 Betruixinsäure 679 (H 951; E I 415).
 Betulin, saures Diphthalat 598.
 Betulin-bisbrombenzoat 234.
 — bisnitrobenzoat 251.
 — dibenzoat 118.
 Bianthryldicarbonsäure 701.
 Bicyclobutandicarbonsäure-diessigsäure 728 (E I 434).
 — diessigsäuretetraäthylester 728 (E I 434).
 — diessigsäuretetramethylester 728 (E I 434).
 — dimalonsäurehexaäthylester 740 (E I 442).
 — dimalonsäuretetraäthylester 740 (E I 442).

REGISTER

Bicyclobutanetetracarbonsäure-bisbrommalon-
säureoktaäthylester 743 (E I 445).

— bisdibromessigsäurehexaäthylester 741
(E I 443).

— bisdichloressigsäurehexaäthylester 741
(E I 443).

— diessigsäurehexaäthylester 740 (E I 443).

— diessigsäuretetraäthylester 740
(E I 443).

— dimalonsäurehexaäthylester 743
(E I 445).

— dimalonsäureoktaäthylester 743
(E I 445).

Bicyclo-decancarbonsäure (H 77).

— eksantalsäure (H 89).

— heptadiencarbonsäure (H 507).

— heptadiencarbonsäureäthylester (H 508).

— heptadiencarbonsäureamid (H 508).

— heptadiencarbonsäuremethylester (H 508).

— heptancarbonsäure 35.

— heptancarbonsäureessigsäure 566, 567.

— heptancarbonsäureessigsäuredimethylester
567.

— heptandicarbonsäure 562 (H 778).

— heptencarbonsäure 63.

— heptencarbonsäureessigsäure 578.

— heptendicarbonsäure 576.

— nonandioldibenzoat 112.

— octandicarbonsäure 566.

— octandicarbonsäuredimethylester 566.

Biguajacoldibenzoat 125.

Biloidansäure vgl. 739.

Bindon, Benzoat der Enolform (H 158;
E I 85).

Biphenyl- s. a. Diphenyl-.

Biphenylessigsäure 472.

Bis- s. a. Di-.

Bisäthyl-phenyläthancarbonsäure (H 689).

— phenylpropionsäure (H 689).

— sulfonbenzaminopropan (H 211).

— sulfonpropylbenzamid (H 211).

Bisamino-benzalhydrazin (H 329; E I 135).

— formylnorpinsäure 726.

— isopropylbenzalhydrazin (H 549).

— methylbenzalhydrazin (H 496).

— phenyläthylidenhydrazin (H 447).

Bisazidobenzylidenhydrazin 219.

Bisbenzamidinoisobutylketon (H 286).

Bisbenzamino-adipinsäure (H 267).

— äthan 187 (H 262).

— äthylisclenid (H 205).

— äthylidisulfid (H 205).

— äthylen 189 (H 264).

— äthylenbromid 170.

— äthylenglykol 169.

— äthylenglykoldiacetat 170.

— äthylenglykoldiäthyläther 170.

— äthylenglykoldiisobutyläther 170.

— äthylsulfid (H 205).

— allylessigsäure 193.

— allylessigsäureäthylester 194.

— amylin 189.

— amyldisulfid 167.

Bisbenzamino-amylopentamethylendiamin
189.

— amylsulfid 167.

— bernsteinsäure 194 (H 267).

— butan 187, 188 (H 262; E I 118).

— butanon 190.

— butanonsemicarbazon 190.

— buten 189 (H 265).

— butencarbonsäure 193.

— buttersäure 190 (H 265).

— buttersäureäthylester 190.

— buttersäuremethylester 190.

— butylamin 188.

— butylen 189 (H 265).

— capronsäure 193 (H 267).

— capronsäureäthylester 193.

— capronsäuremethylester 193.

— cyclobutandion vgl. 176 (H 230).

— decan (H 264).

— desoxybenzoin (H 210).

— diamylamin 189.

— dibenzoylguanidin (E I 133).

— dibutylamin 188.

— dimethylheptan (H 264).

— dimethylhexan (H 264).

— dimethyloctan (H 264).

— dipropyldisulfid 167 (s. a. H 206).

— dodecan (H 264; E I 119).

— essigsäure (H 259; E I 116).

— essigsäureäthylester (E I 116).

— essigsäuremethylester (E I 116).

— guanidin (E I 133).

— heptan (H 264).

— hexan 189 (H 263).

— lävulinsäuremethylester 194.

— methan 169 (H 208; E I 100).

Bisbenzaminomethyl-benzamid (H 209).

— harnstoff (H 209; E I 100).

— pentan (H 263).

— propan 188.

Bisbenzamino-nonan (H 264; E I 119).

— octan 189 (H 264; E I 119).

— oxovaleriansäuremethylester 194.

— pentan 189 (H 262, 263).

— pimelinsäure (H 267).

— propan (H 262; E I 118).

— propen 189 (H 264; E I 119).

— propionsäure 190 (H 259, 265).

— propionsäureäthylester 190.

— propionsäuremethylester 190.

— propyldibenzoyltetramethylendiamin 188.

— propyldisulfid (H 206).

— propylen 189 (H 264; E I 119).

— propylessigsäure (H 267).

— propylmalonsäure (H 267).

— undecan (E I 119).

— valeriansäure 192 (H 266; E I 119).

Bisbenzoyl-alanylhydrazin (H 250).

— glycylaminobutyrylhydrazin (H 242).

— glycylocystin (E I 110).

Bisbenzoylmercapto-äthan (H 422).

— butan (H 422).

— decan (H 422).

- Bisbenzoylmercapto-hexan (H 422).
 — methan (H 423).
 — naphthalin 288 (H 423).
 — pentan (H 422).
 — vinylphenylketon (E I 170).
 — vinyltolylketon (E I 170).
 Bisbenzoyl-methylaminopropyldisulfid (H 206).
 — oximinoacetessigesterazin (H 300).
 — oximinoaminopropan 212.
 — oximinodicyclopentadien (H 294).
 — oximinohydrindon 206.
 Bisbenzoyloxyäthyl-äther (H 147).
 — alanin 151.
 — aminopropionsäure 151.
 — benzamid (H 205).
 — benzoylhydroxylamin 201.
 Bisbenzoyloxy-äthylidenbernsteinsäure-diäthylester (H 171).
 — anthrachinonyläthylen 146.
 — anthrachinonyläthylenglykoldibenzoat 146.
 — benzalacetone (H 157).
 — benzalcylohexanon s. 140.
 — benzalcylopentanon 140 (H 157).
 — benzalhydrazin 133 (H 151).
 — benzoylmercaptobenzol (H 423).
 — benzylanthracen (H 140).
 — benzylbenzol (H 139).
 — benzylidenacetone (H 157).
 — benzylidencyclohexanon 140.
 — benzylidencyclopentanon 140 (H 157).
 — isopropylphosphinigsäure (H 147).
 — isopropylunterphosphorige Säure (H 147).
 Bisbenzoyloxymethyl-hexadien 112.
 — hexadientetrabromid 112.
 — isopropylphenyläthan (H 137).
 — phenylsulfon (E I 73).
 — phenylsulfoxyd (E I 73).
 Bisbenzoyloxynaphthyl-disulfid (H 136).
 — methan (H 139).
 — oxydinaphthylidisulfid 118.
 — sulfid 118 (H 135).
 — sulfoxyd (E I 75).
 — trisulfid (H 136).
 Bisbenzoyloxyphenanthrylsulfid (E I 76).
 Bisbenzoyloxyphenyl-äthan (H 137).
 — anthron (H 158).
 — benzoylbutadienol 143.
 — butan (H 137).
 — heptan (H 137).
 — octan (H 137).
 — pentan (H 137).
 — propan (H 137).
 — sulfoxyd (H 133).
 Bisbenzoyloxy-styryldisulfid 117.
 — styrylketon (H 157).
 — triphenylmethylperoxyd (E I 76).
 Bisbromylencarboylhydrazin (E I 52).
 Bisbrombenzaminomethylharnstoff (E I 145).
 Bisbrombenzoyl-harnstoff (H 353).
 — hydrazin (H 349, 351, 355).
 — hydroxylamin 236.
 — oxybenzalacetone (H 157).
 Bisbrombenzoyl-oxychlorbenzoylanthracen 235.
 — oxymethylphenyldisulfid (E I 73).
 — oxyperylene 234.
 — oxypranthren 234 (E I 144).
 — peroxyd (H 348, 350, 353).
 — weinsäuredimethylester (E I 142, 143, 145).
 Bisbromhippenylharnstoff (E I 145).
 Bisbromhippurylhydrazin (E I 146).
 Bisbrommethyl-benzoesäure 353.
 — benzoessäurebromid 353.
 — benzoessäuremethylester 353.
 — dicyanbenzol 627.
 — isophthalsäuredinitril 627.
 — terephthalsäure 626.
 — terephthalsäurediäthylester 626.
 — terephthalsäuredibromid 626.
 — terephthalsäuredinitril 627.
 Bisbrom-oxymethylphenyl-disulfid, Dibenzoat (E I 73).
 — phenylcyclobutandicarbonsäure (H 955, 957).
 — phenylsulfoxyd (H 1062).
 — phenyllessigsäure (E I 283).
 — phenylmaleinsäuredinitril (H 945; E I 411).
 — propylcarbinolbenzoat 93.
 — thiobenzoyldisulfid (H 428).
 Bisbutylacetylenylphenyllessigsäure 481.
 Biscamphancarboylhydrazin 51.
 Biscarbäthoxyaminohippurylamino-äthan (H 245).
 — äthylidisulfid (E I 110).
 Biscarbaminylbenzyllessigsäure (E I 433).
 Biscarboxybenzaminacetone (H 813).
 — adipinsäure (E I 365).
 — äthylidelenid (H 810).
 — äthylidisulfid (H 810).
 — äthylsulfon (H 810).
 — butandicarbonsäure (H 813; E I 365).
 — butantetracarbonsäure (H 813).
 — isopropylalkohol (H 813).
 — propylidelenid (H 811).
 — propylidisulfid (H 811).
 — propylsulfon (H 811).
 Biscarboxybenzoyl-äthylendiamin (H 813; E I 365).
 — dekamethylendiamin (H 813).
 — disulfid 607.
 — pentamethylendiamin (H 813).
 — trimethylendiamin (H 813).
 Biscarboxybenzyl-benzol 696.
 — essigsäure (H 987; E I 433).
 — essigsäurediamid (E I 433).
 — essigsäuretrinitril (H 487; E I 433).
 — malonsäureäthylestertrinitril (H 1003).
 — malonsäurediäthylesterdinitril (H 1003).
 — malonsäuretrinitril (H 1003).
 Biscarboxy-fluorenyläthan (E I 424).
 — methylen-dihydrophenanthren (E I 419).
 Biscarboxyphenyl-äthan 668 (H 933, 934, 935; E I 405).
 — äthancarbonsäure (H 987).
 — äthancarbonsäuretrinitril (H 987).

- Biscarboxyphenyl-äthylen (H 947).
 — butan (H 941).
 — essigsäure (H 986).
 — hexan (E I 410).
 — isobuttersäure (H 987, 988; E I 433).
 — isobuttersäurediamid (E I 433).
 — isobuttersäuretrinitril (H 987; E I 433).
 — octan (E I 411).
 Biscarboxyphenylpropan-carbonsäure (H 987, 988; E I 433).
 — carbonsäurediamid (E I 433).
 — carbonsäuretrinitril (H 987; E I 433).
 — dicarbonsäureäthylestertrinitril (H 1003).
 — dicarbonsäurediäthylestertrinitril (H 1003).
 — dicarbonsäuretrinitril (H 1003).
 Biscarboxyphenyl-propionsäure (H 987).
 — propionsäuretrinitril (H 987).
 — toluylsäure (H 988).
 Bischlorbenzalhydrazin 219 (H 330; E I 135).
 Bischlorbenzhydridbenzylmalonsäure-diäthylester 702.
 — diäthylester, Diradikal aus — 702.
 Bischlorbenzoyl-diimid (E I 141).
 — hydrazin (H 339; E I 140).
 — hydroxylamin (H 341).
 — oxyphenylsulfid (E I 72).
 — oxyphenylsulfoxyd (E I 72).
 — oxyphenyltrisulfid (E I 72).
 — peroxyd 227.
 — weinsäuredimethylester (E I 138, 139, 140).
 Bischlor-benzylidenhydrazin 219 (H 330; E I 135).
 — benzylmalonsäurediäthylester 669.
 — brombenzalhydrazin (H 355).
 — bromdiphenyläthylidenhydrazin (E I 283).
 — bromdiphenylenäthylidenhydrazin (H 294).
 — dicarbäthoxyäthylidiphenylcyclobutan (H 1005).
 — dicarbomethoxyäthylidiphenylcyclobutan (H 1005).
 — diphenyläthylidenhydrazin (E I 282).
 — diphenylenäthylidenhydrazin (E I 293).
 — methylbenzoylchlorid 351.
 — methylterephthalsäure 626.
 — methylterephthalsäurediäthylester 626.
 — nitrobenzalhydrazin (H 400).
 — oxyphenylsulfid, Dibenzat (E I 72).
 — oxyphenylsulfoxyd, Dibenzat (E I 72).
 — oxyphenyltrisulfid, Dibenzat (E I 72).
 — phenacetylhydrazin (E I 179).
 — phenylcyclobutandicarbonsäure (H 955).
 Biscinnamalmalonsäure 736 (H 1005; E I 439).
 Biscyan-benzylacetnitril (H 987; E I 433).
 — benzylcyanessigsäure (H 1003; E I 438).
 — benzylcyanessigsäureäthylester (H 1003; E I 438).
 — benzylmalonsäurediäthylester (H 1003; E I 438).
 — phenyläthan 668.
 — styrylbenzol (E I 422).
 Biscyclohexyl-äthyllessigsäure 61.
 — äthylmalonsäurediäthylester 574.
 — propyllessigsäure 62.
 Biscyclohexylpropylmalonsäurediäthylester 575.
 Biscyclopentadiencarbonsäure (H 909; E I 394).
 Bisdekahydronaphthylbiscyanessigsäureäthyl-ester 732.
 Bisdialylacetylbenzoylhydrazin (E I 131).
 Bisdibenzylacetamid 476.
 Bisdibrom-benzylmalonsäurediäthylester (H 938).
 — dicarboxyäthylidiphenylcyclobutan (E I 439).
 — methyldicyanbenzol 627.
 — methylisophthalsäure 628.
 — methylisophthalsäurediäthylester 628.
 — methylisophthalsäuredibromid 628.
 — methylterephthalsäure 627.
 — methylterephthalsäurediäthylester 627.
 — methylterephthalsäuredibromid 627.
 — methylterephthalsäuredinitril 627.
 — phenylpropylbernsteinsäure (H 943).
 Bisdichlor-benzalhydrazin (H 342).
 — benzoylperoxyd 229.
 — diphenyläthylidenhydrazin (E I 283).
 — diphenylenäthylidenhydrazin (E I 293).
 Bisdichlormethyl-benzoesäure 351.
 — benzoessäuremethylester 351.
 — benzoylchlorid 351.
 — terephthalsäure 626.
 — terephthalsäurediäthylester 626.
 — terephthalsäuredichlorid 626.
 Bisdihydrosantinsäure (H 967).
 Bisdimethyl-aminobenzoyloxyisobuttersäure-äthylester 156.
 — aminoisopropylbenzoat, Bishydroxy- methylat 153.
 — aminomethyläthylcarbinolbenzoat 154 (H 175; E I 91).
 — phenyläthancarbonsäure (H 689).
 — phenylmalonsäurediäthylester (H 943).
 — phenylmalonsäuredimethylester (H 943).
 — phenylpropionsäure (H 689).
 Bisdinitro-benzoylhydrazin (H 415).
 — benzylmalonsäurediäthylester 670.
 — phenyldicyanbernsteinsäurediäthylester 733.
 — phenyllessigsäureäthylester (H 675).
 — phenyllessigsäuremethylester (H 675).
 Bisdiphenyl-acetylhydrazin (E I 282).
 — acetyloxalsäuredihydrazid (E I 282).
 Bisdiphenylen-acetylhydrazin (E I 293).
 — adipinsäure (E I 424).
 — äthandicarbonsäurediäthylester (H 970; E I 424).
 — bernsteinsäure 700.
 — bernsteinsäurediäthylester (H 970; E I 424).
 — bernsteinsäuredichlorid (E I 424).
 — bernsteinsäuredimethylester 700 (E I 424).
 — bernsteinsäuredinitril (E I 424).
 Bishehexahydrophenäthyl-essigsäure 61.
 — malonsäurediäthylester 574.

- Bishippurylamino-butrylhydrazin (H 242).
 — methylharnstoff (E I 109).
 — propylharnstoff (H 245).
 Bishydrocinnamoylperoxyd 340.
 Bishydrocinnamyl-malonsäure 674.
 — malonsäureäthylester 674.
 — malonsäurediäthylester 674.
 Bisimino-benzylhydrazin (H 329; E I 135).
 — carboxybenzyläther (H 835).
 — carboxybenzylsulfid (H 832, 841).
 — isopropylbenzylhydrazin (H 549).
 — methylbenzylhydrazin (H 496).
 — phenyläthylhydrazin (H 447).
 Bisisoamylsulfonpropylphthalamidsäure (H 811).
 Bisisopropylphenyl-butadiendicarbonsäure (H 961).
 — butandicarbonsäure (H 943).
 — fulgensäure (H 961).
 Bisisothiobenzamidäthylenäther (H 426).
 Bisjodbenzoyl-aminoacetnitril (H 367).
 — weinsäuredimethylester (E I 148, 149).
 Bismethoxybenzoyloxy-benzyldisulfid (H 142).
 — phenäthylketon 144.
 Bismethylbenzoyl- s. a. Ditoluyll-.
 Bismethyl-benzoylaminopropylsulfid (H 206).
 — benzoyldisulfid (H 474, 507).
 — benzylbenzoldicarbonsäure (E I 421).
 — benzylisophthalsäure (E I 421).
 — benzylmalonsäure s. Ditolubenzylmalon- säure.
 — cyclohexylmalonsäurediäthylester (H 781).
 — isopropylbenzoylhydrazin (E I 218, 219).
 — naphthoylhydrazin 457.
 — sulfonäthylbenzamid (H 206).
 Bisnitro-äthylbenzoylhydrazin (H 527).
 — aminobenzalhydrazin (H 400).
 — benzalphenylendiessigsäure (E I 422).
 Bisnitrobenzamino-butan 253.
 — methylpropan 253, 254.
 — pentan 254.
 — propan 253.
 Bisnitrobenzoyl-äthylendiamin (H 384, 396).
 — aminopropylenglykol 272.
 — arginin 191.
 — cadaverin 254.
 — carbamidsäureäthylester (E I 163).
 — cystin 273.
 — disulfid (H 427).
 — galegin 252.
 — harnstoff (E I 152).
 — hydrazin 247, 274 (H 375, 388, 400).
 — hydroxylamin (H 387, 398).
 Bisnitrobenzoyloxy-aceton 268.
 — benzalaceton (H 157).
 — diäthylsulfid 264.
 — diäthylsulfid 264.
 — diäthylsulfon 264.
 Bisnitrobenzoyl-pentamethylendiamin 254.
 — peroxyd 262, 270 (H 381, 394; E I 154).
 — putrescin 253.
 Bisnitrobenzoyl-tetramethylendiamin 253.
 — trimethylendiamin 253.
 — urethan (E I 163).
 — weinsäurediäthylester (H 373, 381, 393).
 — weinsäuredimethylester (H 372, 380, 393).
 Bisnitro-benzylessigsäure 476 (H 683; E I 288).
 — benzylidenphenylendiessigsäure (E I 422).
 Bisnitrobenzylmalonsäure-äthylesternitril (H 938, 939).
 — amidnitril (H 939).
 — diäthylester 669, 670 (H 938, 939; E I 408).
 — dimethylester 669, 670.
 — dinitril (H 939).
 — iminoäthyläthernitril (H 939).
 — methylesternitril (E I 408).
 Bisnitro-cinnamoylhydrazin 404.
 — cyanstyrylbenzol (E I 422).
 — hippenylharnstoff (E I 155).
 — hippurylhydrazin (E I 156).
 — phenacetylhydrazin (E I 184).
 — phenacetylornithin (E I 183).
 Bisnitrophenyl-bernsteinsäure (H 932, 933).
 — bernsteinsäurediamid 668.
 — butadiencarbonsäurenitril (H 709).
 — cyanisobuttersäureäthylester (H 938, 939).
 — cyanisobuttersäuremethylester (E I 408).
 — cyanisobutyramid (H 939).
 — cyanisobutyriminoäthyläther (H 939).
 — cyclobutandicarbonsäure (H 955).
 — dicyanbernsteinsäurediäthylester 733.
 — dicyanyclobutandicarbonsäureäthylester- amid (H 897).
 — propionitril (H 679).
 — propionsäure (H 679).
 — succinamid 668.
 Bisnorcholansäure vgl. 376.
 Bisoxo-benzylcyclohexanol, Tribenzoat 124.
 — methylbenzamid (H 198).
 — methylphenylsulfon, Dibenzoat (E I 73).
 — methylphenylsulfoxyd, Dibenzoat (E I 73).
 — naphthylsulfoxyd, Dibenzoat (E I 75).
 — phenanthrylsulfid, Dibenzoat (E I 76).
 — phenylhexan, Dibenzoat 119.
 Bisphenacetaminopropionsäure (H 440).
 Bisphenacetyl-harnstoff (E I 175).
 — ornithin 302 (E I 176).
 — disulfid 316 (H 460).
 — trisulfid 316.
 Bisphenyl-benzoylhydrazin 465.
 — chloracetylaminocymol (E I 180).
 — chloracetylaminotoluol (E I 180).
 — propenylbernsteinsäure (H 961).
 — propiolybenzamid (H 636).
 — propionylhydrazin (E 513).
 — propylmalonsäure 674.
 — thioacetyldisulfid (H 462).
 Bisthiobenzoesäure-äthylenester (H 422).
 — dekamethylenester (H 422).
 — hexamethylenester (H 422).
 — methylenester (H 423).
 — pentamethylenester (H 422).
 — tetramethylenester (H 422).

- Bisthio-benzoesäurexylylenester (H 423).
 — benzoyldisulfid 293 (H 428).
 — benzoyltrisulfid 293.
 — naphthoyldisulfid 453 (H 655).
 Bistriazo-benzoesäure (H 419).
 — diphenyldicarbonsäure (H 927).
 Bistribenzoyloxytriphenylmethylperoxyd 125.
 Bistribrombenzoylhydrazin 238.
 Bistrichlorbenzaminöäthyläther (E I 102).
 Bistrichlormethyl-benzamid 351.
 — benzoessäure 351.
 — benzoessäuremethylester 351.
 — benzoylchlorid 351.
 Bistriphenylacetylhydrazin 502.
 Bistriphenylmethyl- s. Ditrityl-.
 Bleibenzoat 86 (H 108; E I 61).
 Borneol, saures Phthalat 594 (H 800, 801; E I 360).
 Bornylbenzoat 95 (H 115, 116).
 Bornylencarbonsäure 66, 67 (H 88; E I 50, 52).
 Bornylencarbonsäure-äthylester 66 (E I 51).
 — amid (E I 51).
 — anhydrid 67 (H 88; E I 51).
 — chlorid 67 (E I 51).
 — hydrazid (E I 52).
 — hydroxylamid (E I 50, 51, 52).
 — methylester (E I 50, 51).
 — phenylester 66.
 Bornylen-chlorhydrin, Nitrobenzoat 261.
 — hydroxamsäure (E I 50, 51, 52).
 Bornylnitrobenzoat 261 (E I 158).
 Borphthalat (H 805).
 Borsäurebenzoessäureanhydrid (H 181).
 Borsäurephthalsäureanhydrid (H 805).
 Bortribenzoat (H 181).
 Bourbonalnitrobenzoylhydrazon 256.
 Breindibenzoat 118.
 Brenzcatechin-acetatbenzoat 112.
 — äthylätherbenzoat (H 130).
 — benzoat (H 130).
 — dibenzoat 112 (H 130).
 — dicinnamat (H 585).
 Brenzcatechinmethyläther- s. a. Guajacol-.
 Brenzcatechin-methylätherbenzoat 112 (H 130).
 — phenacylätherbenzoat (H 130).
 — phenäthylätherbenzoat 112.
 Brenzdesoxybiliansäure, Tetracarbonsäure $C_{16}H_{24}O_8$ aus — vgl. 727.
 Brenztraubenhydroximsäurechlorid, Benzoat 212.
 Brenztraubensäure-äthylesterbenzoylhydrazon (H 328).
 — benzoylhydrazon 218 (H 327).
 — methylesteroximbenzoat (H 300).
 — phenacetylhydrazon 305.
 Brom-acenaphthencarbonsäure 466.
 — acetylbenzhydrazid (H 351).
 — acroleinsemicarbazon 441.
 Bromäthyl-benzamid (H 202).
 — isopropylphenylpropionsäure (H 571).
 Bromäthyl-malonsäurebisdiphenylessigsäure-anhydrid 467.
 — naphthamid (H 649, 657).
 — nitrobenzamid (H 381).
 — phenylpropionsäure (H 558).
 — phthalamidsäure (H 809).
 Brom-allylbenzamid (H 204).
 — allylhippuramid (H 236).
 — aminoisopropylbenzoat 153.
 — amylbenzamid (H 204).
 — amyrenolbenzoat 106.
 — amyribenzoat 104, 105.
 — amyron, Benzoat der Enolform 106.
 — anthracencarbonsäure 493 (H 706).
 — anthragalloltribenzoat (H 161).
 Bromapocamphan-amidoxim (E I 38).
 — carbonsäure (E I 38).
 — hydroximsäurebromid (E I 38).
 Brom-apocampfersäure (H 741, 742).
 — apocampolsäure (E I 14).
 — atropasäure (H 611).
 — benzalbenzhydrazid (H 351, 354).
 — benzalbrombenzhydrazid (E I 146).
 — benzalbuttersäure vgl. 412 (E I 258).
 — benzaldehydbrombenzoylhydrazon 233, 236 (E I 146).
 — benzaldehydhydrobromid, Benzoat 128 (E I 80).
 — benzalmalonsäure (H 895).
 — benzamid 195, 232, 236 (H 268, 348, 350, 353; E I 120).
 — benzamidin (E I 143).
 Brombenzamin-acetonitril 233 (H 354).
 — butan 166.
 — capronsäure 181, 182 (H 253).
 — essigsäure 231, 233, 236 (H 348, 350, 353).
 — essigsäureäthylester (H 354; E I 145).
 — essigsäurehydrazid (E I 145).
 — isopropylnitrobenzoat 269.
 — methylcarbamidsäureäthylester (E I 145).
 — methylcarbamidsäuremethylester (E I 145).
 — methylisocyanat (E I 145).
 — methyleureidobornsteinsäurediäthylester (E I 145).
 — methyleureidobornsteinsäurediazid (E I 145).
 — methyleureidobornsteinsäuredihydrazid (E I 145).
 — nitrobenzoyloxypropan 269.
 — valeriansäure (H 348, 354).
 Brom-benzazid (H 351, 355).
 — benzchloriminomethyläther (H 354).
 — benzhydrazid 232, 233, 236 (H 349, 351, 354; E I 146).
 — benzhydrylmalonsäurediäthylester (H 935).
 — benziminoäthyläther (H 273, 350; E I 143).
 — benziminomethyläther (H 271).
 — benzochinonoximbenzoat (H 292).
 Brombenzoessäure 230, 232, 233 (H 347, 349, 351; E I 142, 143).
 Brombenzoessäure-äthylester 231, 232, 234 (H 348, 350, 352; E I 142, 143, 144).
 — amylester (H 348, 350, 352).
 — anhydrid 235 (H 352; E I 142, 143, 145).

- Brombenzoesäure-bromamid (H 350).
 — brombenzylester 231, 235.
 — chlorbrombenzylester 235.
 — dibrombenzylester 231, 235.
 — dimethylamid (H 353).
 — menthylester (H 348, 350, 352).
 — methylester 234 (H 348, 350, 352; E I 143).
 — nitrobenzylester (E I 143, 144).
 — octylester 231.
 — phenacylester (E I 144).
 — phenylester (H 350, 352).
 — tolylester 231, 234.
 Brom-benzoltetracarbonsäure 731.
 — benzoltricarbonsäure (H 978).
 — benzonitril 232, 233, 236 (H 348, 350, 354; E I 143, 146).
 Brombenzoyl-asparagin 231.
 — azokresol (H 323).
 — azothymol (H 323).
 — bromid 231, 236.
 — chlorid 231, 232, 235 (H 348, 350, 353; E I 142, 143, 145).
 Brombenzoyldithiocarbamidsäure-äthylester (H 350, 353).
 — benzylester (H 350).
 — methylester (H 350, 353).
 Brombenzoyl-glycin (H 348, 350, 353).
 — harnstoff (H 353).
 — hydrazin 232, 233, 236 (H 349, 351, 354, E I 146).
 — isovaleriansäureamid (E I 104).
 Brombenzoyloxy-acetophenon 133 (E I 144).
 — anthrachinon 140.
 — benzalaceton (H 152).
 — benzaldehyd 133.
 — benzoylmercaptotoluol (E I 170).
 — butadienaldehyd 130.
 — butylbenzaldoximbenzoat (H 296).
 — cyclohexan 94.
 — diphenyl 106.
 — methylpropicphenon (E I 82).
 — naphthochinon 139.
 — oxobutan (H 149).
 — pentadienal 130.
 — phoron 132 (E I 81).
 — propylamin 153.
 — tetramethylbicyclopentanon 132 (E I 81).
 — tetramethylcyclopentenon 132 (E I 81).
 — toluol 99, 100.
 — xylol 102.
 Brombenzoylsalicylaldehyd 133.
 Brombenzyl- s. a. Phenylbrommethyloxy-
 Brombenzyl-benzoat 127 (H 148; E I 80).
 — buttersäure (H 558).
 — campher 423.
 — cyanid 311 (H 451, 453; E I 181, 182).
 — glutarsäure (H 885).
 Brombenzyliden- s. a. Brombenzal-
 Brom-benzylidenbuttersäure 412 (vgl. E I 258).
 — benzylmalonsäure (H 870; E I 382).
 — benzylnitrobenzoat 251, 267.
 — brenzcatechinindibenzoat 112.
 — brenzcatechinmethyletherbenzoat (H 131; E I 72).
 Brombrom-benzylglutarsäure (H 885).
 — cyclohexylessigsäure (H 15).
 — cyclopentylessigsäure (H 10).
 — dinitrophenylmalonsäurediäthylester (H 855).
 — methylcyclohexylessigsäure (E I 12).
 Brom-butylbenzamid 166.
 — camphancarbonsäure 53 (H 77).
 — camphencarbonsäureamid 66.
 — camphenilansäure (H 74).
 — camphenylessigsäure 49.
 — camphensäure (E I 324).
 — campherxim, Benzoat (H 289).
 — camphersäure 539 (H 759, 760, 762; E I 332).
 — camphersäuredichlorid (H 760).
 — campholenamid 44.
 — campholensäureäthylester 44.
 — campholensäuremethylester 44.
 Bromcampholsäure 18 (H 36, 37).
 Bromcampholsäure-äthylester 18.
 — amid 19.
 — chlorid 19.
 — methylester 18.
 — phenylester 18.
 Brom-campholytsäureäthylester (H 59).
 — camphorensäure (H 64).
 — camphylsäure (H 83, 84).
 — carbäthoxymethylcyclopentylessigsäure 528.
 — carboxyphenylnaphthalincarbonsäure 694 (E I 419).
 — chinizarindibenzoat 143.
 — chlornitrophenylpropionsäure (H 523).
 — chlorphenylacrylsäure 399, 400.
 — cinnamoyldiacetonitril 399.
 Bromcinnamylden-essigsäure 441, 442.
 — essigsäureäthylester 442.
 — essigsäuremethylester 442.
 — malonsäuredimethylester 649.
 Bromcrotonaldehydbenzoylhydrazon 215.
 Bromcuminsäure (H 549).
 Bromcyan-benzoesäure (H 838).
 — cyclopropancarbonsäureäthylester 513.
 — naphthalin 451, 455 (H 652, 663).
 — xylol (E I 208).
 Brom-cyclobutancarbonsäure 5 (H 5).
 — cyclobutencarbonsäure (H 40).
 — cyclogeraniolancarbonsäureäthylester (H 31).
 — cycloheptadiencarbonsäure (H 81).
 Bromcycloheptan-bromessigsäure 12.
 — carbonsäure (H 13).
 — diessigsäureäthylester 540.
 Brom-cycloheptencarbonsäure (H 45).
 — cycloheptylessigsäure (H 22).
 — cyclohexancarbonsäure 8 (H 9, 10).
 — cyclohexandicarbonsäure (H 733, 735).
 — cyclohexenessigsäureäthylester 33.
 Bromcyclohexyl-benzoat 94.
 — bromessigsäure 10 (H 15).
 — buttersäure 15 (H 30).
 — essigsäure (H 14).
 — essigsäureäthylester 10.
 — malonsäure (H 739).

Bromcyclopentan-carbonsäureisobuttersäure (E I 324).

— carbonsäuremethylester (H 7).

— diessigsäureäthylester 528.

— diessigsäurediäthylester 528.

Bromcyclopentencarbonsäure (H 41).

Bromcyclopentyl-bromessigsäure (H 10).

— essigsäure 8 (E I 6).

— essigsäureäthylester 8 (E I 6).

— isobuttersäure (H 26).

— tridecylsäure 29 (H 40).

Bromcyclopropan-carbonsäure 5.

— dicarbonsäure 514.

— dicarbonsäurediäthylester 513, 514.

— dicarbonsäuredimethylester 514.

Bromdiäthylacetyl- s. Diäthylbromacetyl-.

Bromdibenzoyloxy-anthrachinon 143.

— phenanthren 120.

Bromdihydro-campholensäureäthylester (H 33; E I 18).

— campholytsäure (H 28).

— camphylsäure 40 (H 59, 61).

— chaulmoograsäure 29 (H 40).

— chaulmoograsäureäthylester 29 (H 40).

— isolauronolsäure (H 27).

Bromdimethoxy-benzaldehydhydrochlorid, Benzoat (E I 84).

— benzoyloxypropylbenzol (H 143).

Bromdimethylbenzamid 352 (H 353).

Bromdimethylbenzoesäure 351, 352 (H 533, 536, 537).

Bromdimethylbenzoesäure-äthylester 352.

— isomylester 352.

— isobutylester 352.

— methylester 352.

— propylester 352.

Bromdimethylbenzonitril 352.

Bromdimethylbicycloheptan-carbonsäure (H 74; E I 38, 39).

— carbonsäureamidoxim (E I 38).

— carbonsäurebromidoxim (E I 38).

— carbonsäuremethylester (E I 38).

— essigsäure 49.

Bromdimethyl-cyclobutencarbonsäureäthyl- ester (E I 23).

— cycloheptancarbonsäure (E I 15).

— cyclohexancarbonsäure (H 24, 25).

— cyclohexancarbonsäureäthylester (H 24, 25).

— cyclohexancarbonsäuremethylester (H 24).

— cyclopentancarbonsäure (H 21).

— cyclopentandicarbonsäure (H 740, 741, 742).

— hydrozimtsäure (E I 217).

— hydrozimtsäureäthylester (E I 117).

Bromdinaphthylidicarbonsäure 697.

Bromdinitro-benzoesäure 284 (H 416).

— methylbenzoesäure 335.

— methylbenzoesäureäthylester 335.

— methylbenzoesäureazid 335.

— methylbenzoesäurechlorid 335.

— methylbenzoesäurenitril 335.

— phenylacetamid 315.

— phenylbenzoat 98.

Bromdinitro-phenylbrommalonsäurediäthyl- ester (H 855).

— phenylessigsäure (H 460).

— phenylmalonsäurediäthylester (H 855).

— toluylsäure 335 (H 460).

Brom-diphensäure (H 924).

— diphensäurediäthylester (H 924).

Bromdiphenyl-butadiencarbonsäure (H 708).

— butadiencarbonsäuremethylester (H 709).

— butadiendicarbonsäureäthylester (E I 418).

— butadiendicarbonsäurediäthylester (E I 418).

— butencarbonsäuremethylester 490.

— buttersäure (H 684).

— carbonsäure 463, 465 (H 671, 672).

— cyanpropionsäureäthylester (H 935).

— dicarbonsäure (H 926).

Bromdiphenylessigsäure-äthylester (E I 294).

— amid (E I 294).

— bromid (E I 294).

— methylester (E I 293).

Bromdiphenyl-essigsäure 471 (H 675; E I 283).

— isobernsteinsäureäthylesternitril (H 935).

— isobernsteinsäurediäthylester (H 935).

— methanocarbonsäure 471 (H 675; E I 283, 284).

— muconsäureäthylester (E I 418).

— muconsäurediäthylester (E I 418).

— propionsäure (H 678, 680).

Brom-dithiobenzoesäure (H 428).

— dithiobrenzcatechindibenzoat 288.

— ditolylpropionsäure (H 688).

Brometon-benzoat 91.

— nitrobenzoat 245, 249, 259.

Bromfluorencarbonsäure-äthylester (E I 294).

— amid (E I 294).

— bromid (E I 294).

— methylester (E I 293).

Brom-guajacolbenzoat (H 131; E I 72).

— heptylbenzamid (H 204).

Bromhexahydro-benzamid 8.

— benzoessäure 8 (H 9, 10).

— benzoessäureäthylester 8 (H 9).

— benzoylbromid 8.

— benzoylchlorid 8.

— benzoylharnstoff 8.

— isophthalsäure 523 (H 733).

— terephthalsäure (H 735).

— xylylsäure (H 24).

Bromhippenyl-carbamidsäureäthylester (E I 145).

— carbamidsäuremethylester (E I 145).

— isocyanat (E I 145).

Bromhippursäure 231, 233, 236 (H 348, 350, 353).

Bromhippursäure-äthylester 233 (H 354; E I 145).

— azid 236 (E I 146).

— benzalhydrazid (E I 146).

— benzoylhydrazid (E I 146).

— hydrazid (E I 145); Acetessigesterderivat (E I 146).

— isopropylidenhydrazid (E I 146).

— nitril 233 (H 354).

- Brom-homocampfersäure (H 767).
 -- hydratropasäure 349 (H 525, 526; E I 207).
 -- hydrobornylencarbonsäure 53.
 -- hydrochinonmethylätherbenzoat 114.
 Bromhydrozimsäure 342, 343 (H 515; E I 200, 201).
 Bromhydrozimsäure-amid 343.
 -- chlorid 342 (H 516).
 -- menthylester 343.
 -- methylamid 343.
 -- nitril 343.
 Brom-isocampphenilansäure (E I 39).
 -- isocampfersäure (E I 334).
 -- isocampfersäureäthylester 20.
 -- isophthalsäure (H 838).
 -- isopropylbenzoesäure (H 549).
 -- isopropylcyclohexencarbonsäure (H 63).
 -- isopropylidenbenzhydrazid (H 351, 354).
 -- isopropylphenyllessigsäure (H 561).
 -- isopropylphenylpropionsäure (H 566).
 -- isopropylzimsäure (H 629).
 -- isovalerylbenzamid (E I 104).
 -- isovalerylzimsäureamid (E I 234).
 Bromjod-benzoesäure 241 (H 367).
 -- benzoesäuremethylester 241.
 -- dinitrophenylmalonsäurediäthylester (E I 379).
 -- phenylbenzoat 97.
 Brom-lupeol, Benzoat (H 126).
 -- kresolbenzoat 99, 100.
 -- menthancarbonsäure (H 38).
 -- menthyllessigsäure (H 39).
 -- mesitylensäure (H 537).
 Brommethoäthyl- s. Bromisopropyl-.
 Brommethoxy-äthoxybenzoyloxypropylbenzol (H 143).
 -- benzochinonoximbenzoat (H 297).
 -- benzoyloxypropiofenon (H 156).
 -- chinonoximbenzoat (H 297).
 Brommethyl-benzoat 127.
 -- benzoessäure 322, 326, 333 (H 469, 470, 479, 480, 499, 507; E I 188, 191, 195).
 -- benzoessäureäthylester 322, 326, 333 (H 480; E I 188, 191).
 -- benzoessäureamid (H 470, 499).
 -- benzoessäurechlorid (H 499).
 -- benzoessäuremethylester (H 470; E I 188, 195).
 -- benzoessäurenitril (H 470, 499; E I 195).
 -- benzonitril 322, 326, 333 (H 470, 499; E I 195).
 -- benzoylbromid 322, 326, 333.
 -- benzoylchlorid 333 (E I 195).
 -- bicyclobutantricarbonsäure 708.
 -- bicyclobutantricarbonsäuretriäthylester 708, 709.
 -- camphenilolsäure 16.
 -- cyclohexanbromessigsäure (E I 12).
 -- cyclohexancarbonsäure (H 16, 17, 18, 19, 20; E I 8, 9, 10).
 -- cyclohexanessigsäure (H 23; E I 12).
 -- cyclohexanisobuttersäure (H 38).
 -- cyclohexenylbromcyanessigsäuremethylester 563.
 Brommethyl-cyclohexylbromessigsäure (E I 12).
 -- cyclohexyllessigsäure (H 23; E I 12).
 -- cyclohexylidenessigsäure (E I 31).
 -- cyclohexylisobuttersäure (H 38).
 -- cyclohexylmalonsäure (H 744).
 -- cyclopentancarbonsäureäthylester (E I 7).
 -- cyclopentandiessigsäurediäthylester 534.
 -- cyclopentanisobuttersäurenitril (E I 16).
 -- cyclopentylisobuttersäurenitril (E I 16).
 -- cyclopropandicarbonsäure 517.
 -- cyclopropendicarbonsäure 556.
 -- hydrozimsäure 358 (E I 213).
 -- indencarbonsäure (H 644).
 -- indencarbonsäuremethylester (H 644).
 Brommethylisopropyl-cyclohexanessigsäure (H 39).
 -- cyclohexyllessigsäure (H 39).
 -- cyclopentancarbonsäure 16.
 -- phenylpropionsäure (H 569).
 Brommethylmethoäthyl- s. Brommethylisopropyl-.
 Brommethyl-naphthoesäureäthylester 457.
 -- naphthoylbromid 457.
 -- naphthyllessigsäure 460.
 Brommethylphenyl-benzoat 99, 100.
 -- essigsäure 349 (H 529).
 -- essigsäurenitril (E I 208).
 -- propandicarbonsäure (H 886).
 Brom-methylzimsäure (H 616, 617).
 -- naphthalindicarbonsäure 653 (H 920).
 -- naphthalsäure 653 (H 920).
 -- naphthiminoäthyläther (H 658).
 -- naphthiminomethyläther (H 658).
 Bromnaphthoesäure 451, 455 (H 652, 663).
 Bromnaphthoesäure-äthylester 451 (H 652, 663).
 -- amid (H 652).
 -- chlorid 451.
 -- methylester 451.
 -- nitril 451, 455 (H 652, 663).
 Bromnaphthyl-acrylsäure 465.
 -- essigsäure 456, 457.
 -- essigsäureamid 456.
 -- essigsäurechlorid 456.
 -- essigsäuremethylester 457.
 -- essigsäurenitril 456, 457.
 -- isobernsteinsäurediäthylester 654.
 -- propionsäure 459 (H 668).
 -- propionsäureamid 460.
 -- propionsäurechlorid 459, 460.
 -- propionsäuremethylester 459.
 Bromnitro-benzamid (H 407; E I 165).
 -- benzaminovaleriansäure (H 383).
 -- benzchloriminomethyläther (H 407).
 -- benzoessäure 276, 277 (H 405, 406, 407, 408; E I 165, 166).
 -- benzoessäureäthylester 276, 277 (H 406, 407; E I 166).
 -- benzoessäurechloräthylester 277.
 -- benzoessäuremethylester (H 407, 408; E I 166).
 -- benzonitril 277 (H 407, 408; E I 165).
 -- benzoylchlorid 277 (H 407, 408; E I 165).
 -- benzoyloxybenzaminopropan 269.

- Bromnitro-benzoyloxyhydrinden 263.
 — benzyloxyanid 314 (H 459).
 — benzyloxyanilsäure 622.
 — brenzcatechinmethyletherbenzoat (H 131).
 — bromphenylacetamid 315 (E I 185).
 — bromphenylacetonitril (H 459).
 — cuminsäure (H 550).
 — dibenzoyloxypropan (E I 71).
 Bromnitrodiphenyläthylmalonsäure-diäthylester 670.
 — dimethylester 670.
 Bromnitro-guajacolbenzoat (H 131).
 — hydrozimsäure 346 (H 522, 523).
 — hydrozimsäureäthylester (H 523).
 — isopropylbenzoesäure (H 550).
 — isopropylphenylpropionsäure (H 566).
 — methylbenzoesäure (H 473, 482, 504, 505);
 Derivate (H 473, 504, 505; E I 196).
 — methylbenzonitril 335 (H 474, 482, 504, 505; E I 196).
 — naphthoesäure (H 654).
 — phenylacetonitril 315.
 — phenylcyanmethan 315.
 Bromnitrophenyl-acetamid 314 (H 459).
 — acetonitril 314 (H 459).
 — acrylsäure 405 (H 608; E I 248, 249, 250).
 — benzoat 98.
 — cyanmethan 314 (H 459).
 — essigsäure (H 458).
 — isobornsteinsäure (H 871, 872).
 — isobornsteinsäureäthylester (H 871).
 — propandicarbonsäuremethylether (E I 385).
 — propionsäure 346 (H 522, 523).
 — propionsäureäthylester (H 523).
 Bromnitrophthalsäure (H 831).
 Bromnitrosobenzoesäure 242 (H 370).
 Bromnitro-tolunitril (H 505).
 — toluylsäure (H 458, 473, 482, 504, 505).
 — trimethylenglykol, Dibenzoat (E I 71).
 — zimsäure 405 (H 608; E I 248, 249, 250).
 — zimsäureäthylester 405, 406 (H 608; E I 249, 250).
 — zimsäuremethylester (E I 248, 249, 250).
 Brom-norcedrendicarbonsäure 570.
 — oxybenzalbenzhydrazid (H 351).
 — oxybenzaminopropan 167.
 — oxybenzylalkohol, Benzoat eines Anhydrids (H 133).
 — oxypropylbenzamid 167.
 — phenacetamid (H 440).
 — phenacetaminoessigsäure 309.
 — phenacetursäure 309.
 — phenacetursäureäthylester 309.
 — phenacetursäurenitril 309.
 — phenacylbenzoat 133.
 — phenacylcinnamat 390.
 — phenacylhydrocinnamat 340.
 — phenäthylmalonsäure (H 878, 881).
 — phenanthrencarbonsäure (H 707; E I 305).
 — phenanthrenhydrochinondibenzoat 120.
 Bromphenyl-acetamid 310 (H 453; E I 182).
 — acetimidbromid (H 453).
 — acetonitril 311 (H 453; E I 182); s. a. Brombenzyloxyanid.
 Bromphenylacetyl-alanin (H 453).
 — asparagin (H 453).
 — asparaginsäure (H 453).
 — asparaginsäureäthylester (H 453).
 — bromid 310 (H 452, 453; E I 182).
 — chlorid 310 (H 453).
 — glycin (H 453).
 Bromphenyl-acrylsäure 397, 398 (H 597, 598, 599, 600, 611; E I 240, 241).
 — acrylsäurebromamid (H 601).
 — benzoat 97 (H 117).
 — benzoessäure 463, 465.
 Bromphenylbenzoyl-cystein (H 255).
 — cysteinäthylester (H 256).
 — cysteinamid (H 256).
 — cysteinphenylester (H 256).
 Bromphenylbrom-benzylidicyanheptadien^s dicarbonsäureäthylester (E I 439).
 — methylbrombenzoat 231, 235.
 — nitroacetamid 315 (E I 185).
 — nitroacetonitril (H 459).
 Bromphenyl-butadiencarbonsäure 441, 442.
 — butadiendicarbonsäuredimethylester 649.
 — butandicarbonsäure (H 885; E I 386).
 — butencarbonsäure 412 (E I 258).
 — butendicarbonsäuredimethylester (vgl. H 905; E I 393).
 — buttersäure 355 (H 539, 541).
 — buttersäureäthylester 355.
 — butylencarbonsäure 412 (E I 258).
 — butylendicarbonsäuredimethylester (H 905; E I 393).
 — butylmalonsäure (E I 387).
 — capronsäure (E I 220).
 — carboxylglutaconsäuretriäthylester 717.
 — chlormethylbrombenzoat 235.
 — cinnamat 388.
 — crotonsäure (E I 253).
 — cyclopropandicarbonsäure 644.
 — cyclopropandicarbonsäuredimethylester 644.
 — cyclopropandicarbonsäuremethylester 644.
 Bromphenyllessigsäure 309, 310 (H 450, 451, 452; E I 181).
 Bromphenyllessigsäure-äthylester 310 (H 451, 452; E I 182).
 — amid 310 (H 451, 453, E I 182).
 — bornylester 309, 310.
 — bromid 310 (H 452, 453; E I 182).
 — butylester (H 452).
 — chlorid 309, 310 (H 453).
 — menthylester 309, 310 (vgl. E I 182).
 — methylidimethylaminomethyläthylcarbinester (H 452).
 — methylester (H 452).
 — nitril 311 (H 451, 453; E I 182).
 — propylester (H 452).
 Bromphenyl-glutarsäuredimethylester 629.
 — homocampolsäure 423 (H 632; E I 264).
 — isobornsteinsäure (H 870; E I 382).
 — isobuttersäure 358 (vgl. E I 212).
 — isobuttersäureäthylester (E I 213).
 — isonitroacetamid 314 (E I 184).
 — isonitroacetonitril (E I 185).
 — malonsäure (E I 378).

- Bromphenyl-malonsäurediäthylester (H 855; E I 378).
 — nitroacetamid 314 (E I 184).
 — nitroacetonitril (H 458; E I 185).
 — pentandicarbonssäure (E I 387).
 — propentricarbonssäuretriäthylester 717.
 — propiolsäureamid (H 636).
 — propionamid 343.
 — propionitril 343.
 Bromphenylpropionsäure 342, 343, 349 (H 515, 516, 525, 526; E I 201, 207).
 Bromphenylpropionsäure-äthylester (H 516; E I 201, 202).
 — amid 343.
 — bromid 343.
 — chlorid 342.
 — menthylester 343.
 — methyramid 343.
 — methylester (E I 201, 202).
 — nitril 343.
 Bromphenylpropionyl-alanin (H 516).
 — aminoessigsäure (H 516).
 — aminopropionsäure (H 516).
 — bromid 343.
 — chlorid (H 516).
 — glycin (H 516).
 — glycylglycin (H 516).
 — leucin (H 517).
 Bromphenyl-propylmalonsäure (E I 386).
 — sulfonyanformaldoximbenzoat (H 298).
 — tetrahydronaphthoesäure (H 703).
 — thiobenzaminopropionsäure (H 255).
 — thiobenzaminopropionsäureamid (H 260).
 — thiobenzaminopropionsäurephenylester (H 260).
 — valeriansäure (H 556, 559; E I 215).
 — valeriansäureäthylester 362.
 — zimtsäuremethylester (H 693).
 — zimtsäurenitril (H 693).
 Brom-phthalsäure 604, 605 (H 821).
 — phthalsäureäthylester 605.
 — phthalsäurediäthylester 605.
 — pinsäure (H 743).
 Brompropyl-benzamid (H 203).
 — benzoat 90 (H 112; E I 63).
 — benzoessäure (H 545).
 — hippuramid (H 236).
 — naphthamid (H 649, 658).
 — nitrobenzamid (H 374, 382, 395; E I 162).
 — phthalamidsäure (H 809, 810).
 Brom-pyromellitsäure 731.
 — resorcinbenzoat (E I 72).
 — santensäure (H 740).
 — semicarbazonoacronsäure 441.
 — styrylisobornsteinsäuredimethylester (H 905; E I 393).
 — suberylessigsäure (H 22).
 — terephthaldimethylestersäure (H 848, 849).
 Bromterephthalsäure 614 (H 848).
 Bromterephthalsäure-diäthylester 614.
 — diamid (H 849).
 — dichlorid (H 849).
 — dimethylester (H 849).
 — methylester (H 848, 849).
 Brom-tetrahydrocuminsäure (H 63, 64).
 — tetrahydronaphthoesäureäthylester (E I 262).
 — tetramethylbicyclopentanolon, Benzoat vgl. 132 (E I 81).
 — tetramethylcyclopentancarbonssäure (H 36, 37).
 — tetramethylcyclopentylpropionsäureäthylester 22.
 — thiobenzamid 292 (H 427).
 — thiobenzoessäure (H 426, 427).
 — thiobenzoessäureamid 292 (H 427).
 — thymochinonbenzoylhydrazon (H 323).
 — thymochinonoximbenzoat (H 293, 294).
 — toluchinonbenzoylhydrazon (H 323).
 — toluchinonoximbenzoat (H 293).
 — tolunitril 322, 333 (H 470, 499; E I 195).
 — toluylsäure 322, 326, 333 (H 469, 470, 479, 480, 499, 507; E I 188, 191, 195); s. a. Bromphenyllessigsäure.
 — toluylsäuremethylester (H 470).
 — tolylessigsäure (H 530).
 — tolylpropionsäure (E I 213).
 — tribenzoyloxanthrachinon (H 161).
 — trimellitsäure (H 978).
 — trimellitsäuredimethylester (H 978).
 — trimellitsäuretrimethylester (H 978).
 — trimethoxybenzoyloxypropylbenzol (H 144).
 Bromtrimethyl-bicycloheptancarbonssäure 50, 53 (H 77).
 — cyclohexancarbonssäureäthylester (H 31).
 — cyclohexencarbonssäure (H 64).
 Bromtrimethylcyclopentan-carbonssäure (H 27, 28; E I 13, 14).
 — carbonssäureäthylester (H 29).
 — carbonssäureamid (H 29).
 — carbonssäuremethylester (H 27).
 — dicarbonssäure (E I 337, 339); s. a. Bromcamphersäure, Bromisocamphersäure.
 — essigsäureäthylester (H 33; E I 18).
 Bromtrimethyl-cyclopentencarbonssäure 40 (H 59).
 — cyclopentencarbonssäureäthylester (H 59).
 — cyclopentyllessigsäureäthylester (H 33; E I 18).
 Brom-trinitrophenylmalonsäurediäthylester (H 856).
 — triphenylpropionamid 504.
 — triphenylpropionsäuremethylester (H 715).
 — truxon (H 601).
 — xylenolbenzoat 102.
 — xylylsäure (H 533, 536, 537).
 Bromzimtsäure 397, 398, 399 (H 597, 598, 599, 600; E I 240, 241, 242).
 Bromzimtsäure-äthylester 397, 398, 399 (H 598, 599, 600, 601; E I 242).
 — amid 399 (H 600; E I 242).
 — anhydrid 399.
 — bornylester (E I 241).
 — bromamid (H 601).
 — bromid (E I 242).
 — chlorid (H 600; E I 242).

- Bromzimsäure-methylester 398, 399 (H 597, 598, 600, 601; E I 241).
 — nitril 399.
 Buccocampher, Benzoat (H 150).
 Bupleurol, saures Phthalat 592.
 Butandiol, saures Bisnitrophthalat 606.
 Butantricarbonsäuretrisbenzoylhydrazid 218.
 Butantrioltribenzoat 122.
 Butendial, Dibenzoat des Dioxims (H 291).
 Butendioxim, Dibenzoat (H 291).
 Butenylphenylcarbinol, saures Phthalat 596.
 Butyl-acetalybenzamid (H 211).
 — benzamid 166 (E I 97).
 — benzoat 90, 91 (H 112; E I 63, 64).
 — benzoessäure 365 (H 560).
 — benzoessäureamid (H 560).
 — benzoessäuremethylester (H 560).
 — benzoessäurenitril (H 560).
 — benzolcarbonsäure 365 (H 560).
 — benzoylaminoacetal (H 211).
 — benzylacetamid 371.
 — benzylacetonnitril 371.
 — benzylmalonsäurediäthylester 636.
 — carbinoldinitrobenzoat 281.
 — cinnamalessigsäuremethylester (E I 273).
 — cinnamat 387.
 — cyclohexenylcyanessigsäureäthylester 568.
 Butylcyclohexyl-äthylessigsäure 24.
 — äthylmalonsäure 548.
 — butylessigsäure 26.
 — butylmalonsäure 551.
 — capronsäure 26.
 — propylessigsäure 25.
 — propylmalonsäure 550.
 — propylmalonsäurediäthylester 550.
 — valeriansäure 25.
 Butyl-cyclopentenylessigsäure 48.
 — cyclopentenylmalonsäure 568.
 — cyclopentyläthylessigsäure 23.
 — cyclopentyläthylmalonsäure 548.
 — cyclopentyläthylmalonsäurediäthylester 548.
 — cyclopentylbuttersäure 23.
 — dinitrobenzoat 279, 280, 281.
 — diphenylessigsäure 480.
 — diphenylessigsäurenitrobenzylester 480.
 — guajacolbenzoat 116.
 — hexahydrobenzylessigsäure 23.
 — hexahydrobenzylmalonsäure 547.
 — hexahydrobenzylmalonsäurediäthylester 547.
 — hexahydrophenäthylessigsäure 24.
 — hexahydrophenäthylmalonsäure 548.
 — hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 548.
 — methoxybenzoyloxyphenäthylketon 138.
 — nitrobenzamid 271.
 — nitrobenzoat 249, 259.
 — nitrobenzoylisoharnstoff 272.
 Butylphenyl-benzoat (H 122).
 — butadiencarbonsäuremethylester (E I 273).
 — carbinol, saures Phthalat 595.
 — cyanacetamid 635.
 — essigsäureamid 369.
 — malonsäureamidnitril 635.
 Butyl-phenylnitrobenzoat 262.
 — propenylcarbinol, saures Phthalat 590.
 — styrylacrylsäuremethylester (E I 273).
 — toluylsäure (H 567, 568).
 — vinylcarbinol, Benzoat 94; saures Phthalat 588, 589.
 — xylylsäure (H 570).
 — zimsäure (H 630).
 Butyrchloralbenzamid (H 210).
 Butyryl-benzamid (H 213).
 — benzamidoxim (H 307).
 — benziminoäthyläther (H 272).
 — phenacetylhydroxylamin (E I 178).
- C.
- CA 311 (H 453; E I 182).
 Cadmiumbenzoat 85 (H 108; E I 60).
 Caesiumbenzoat 84.
 Calciumbenzoat 85 (H 107; E I 60).
 Camite 311 (H 453; E I 182).
 Camphan-carbinolbenzoat 95.
 — carbonsäure 50, 51, 52 (H 77; E I 41, 42).
 — carbonsäureäthylester 50, 51, 52 (E I 41).
 — carbonsäureamid 51 (E I 41, 43).
 — carbonsäureanhydrid 51 (H 77; E I 41, 42).
 — carbonsäurechlorid 51, 53 (E I 41, 43).
 — carbonsäureisopropylester 50.
 — carbonsäuremethylester 50, 51 (E I 41).
 — carbonsäurenitril (E I 41).
 — carbonsäurephenylester 53 (E I 41).
 — dithiocarbonsäure (H 77).
 Camphanylcarbinol-benzoat 95.
 — nitrobenzoat 261.
 Camphenansäure (E I 40).
 Camphen-bromhydratcarbonsäure 50; s. a. 53.
 — camphersäure 534 (H 764, 765; E I 322, 323).
 — camphersäurediamid (H 765; E I 322, 323, 324).
 — camphersäuredichlorid (E I 323).
 — camphersäuredimethylester (H 765).
 — camphersäuredinitril (H 765).
 — carbonsäure 64, 65, 67 (E I 49, 50).
 — carbonsäureäthylester 67 (E I 49).
 — carbonsäureamid 65 (E I 49, 50).
 — carbonsäureanhydrid 67.
 — carbonsäurechlorid (E I 49).
 — carbonsäuredibromid 50.
 — carbonsäurehydrazid 65.
 — carbonsäurenitril 65 (E I 50).
 — chlorhydratcarbonsäure 50.
 — essigsäure (E I 53).
 — glykol, Carbonsäure $C_{10}H_{18}O_2$ aus — (H 75).
 — glykolbenzoat (H 130).
 — glykolchlorhydratnitrobenzoat (E I 159).
 — hydrat, Nitrobenzoat 249.
 — hydrobromidcarbonsäure 53; s. a. 50.
 Camphenilanaldehyd, Benzoat der Enolform (H 116).
 Camphenilanol, Nitrobenzoat (E I 159); saurer Phthalsäureester (E I 360).
 Camphenilansäure 47 (H 74; E I 39).

- Camphenilolbenzoat (E I 66).
 Camphenilyl-benzoat (E I 66).
 — essigsäure (E I 40).
 Camphensäure 534 (H 764, 765; E I 322, 323).
 Camphensäure, Derivate s. bei Camphen-
 camphensäure.
 Camphenyliden-essigsäure 64 (E I 49).
 — essigsäurehydrobromid 49.
 — essigsäurehydrochlorid 49.
 — essigsäurehydrojodid 49.
 — propionsäure (E I 53).
 Campher, Benzoat der Enolform (H 116).
 Campher-äthylamidsäure (E I 329).
 — äthylestersäure 536 (H 750, 751; E I 327).
 — allylamidsäure (E I 330).
 — amidsäure 536 (H 754, 755, 761; E I 329).
 — amidsäureäthylester (H 757).
 — amidsäuremethylester (H 756; E I 330).
 — amidsäurenitril 538 (H 758; E I 331).
 — amylamidsäure (E I 330).
 — benzoylhydrazon (E I 130).
 — butylamidsäure (H 756; E I 330).
 Campherchinon-benzoylcyanhydrazon 218.
 — benzoylhydrazon (E I 130).
 — dioximbenzoat (H 292).
 — dioximdibenzoat 203 (H 291, 292).
 — oximbenzoylhydrazon (E I 130).
 — oximnitrin, Benzoat (E I 125).
 Campher-diäthylamidsäure (H 756).
 — dimethylamidsäure (H 756).
 — hexylamidsäure (E I 330).
 — methylamidsäure (H 755; E I 329).
 — methylamidsäuremethylester (H 756).
 — methylestersäure 535; s. a. 539 (H 749; E I 326).
 Camphernitrilsäure 536 (H 757; E I 330).
 Camphernitrilsäure-äthylester 537 (H 758).
 — amid 538 (H 758; E I 331).
 — anhydrid (H 758; E I 330).
 — benzylester 538.
 — chlorid 538 (E I 331).
 — methylester 537 (H 758).
 — phenylester 537.
 — tolylester 537.
 Campher-nitrobenzoylhydrazon (E I 164).
 — oximbenzoat (H 288).
 — oximnitrobenzoat (H 386).
 — oximphthalat (H 815).
 — propylamidsäure (E I 329).
 — propylamylamidsäure (H 756).
 — propylestersäure (H 752; E I 327).
 Camphersäure 534, 539 (H 745, 760; E I 324, 332).
 Camphersäure-acetylnaphthylester (E I 329).
 — acetylvinylphenylester (E I 329).
 — äthylamid (E I 329).
 — äthylester 536 (H 750, 751, 761; E I 327).
 — äthylesteramid (H 757).
 — äthylesternitril 537 (H 758).
 — allylamid (E I 330).
 — amid 536 (H 754, 755, 761; E I 329).
 — amidnitril 538 (H 758; E I 331).
 — amylamid (E I 330).
 — benzoylnaphthylester (E I 329).
 — benzoylvinylphenylester (E I 329).
 Camphersäure-benzylesternitril 538.
 — bisdichloräthylester (H 754).
 — bismethoxyphenylester (H 753).
 — bismethylamid (H 757).
 — bisnitrobenzylester (E I 328).
 — bornylester (H 752).
 — bromphenylester (H 753).
 — butylamid (H 756; E I 330).
 — butylester (E I 327).
 — cetyler (E I 328).
 — chlorid (H 754; E I 329).
 — chloridnitril 538 (E I 331).
 — diäthylamid (H 756).
 — diäthylaminoäthylamid 536.
 — diäthylester 536 (H 751, 761; E I 327).
 — diamid (H 757; E I 330).
 — dibornylester (H 752).
 — dibromphenylester (H 753).
 — dichlorid (H 754; E I 329).
 — didesylester (E I 329).
 — dimethylamid (H 756).
 — dimethylester 535 (H 750, 761; E I 327).
 — dinitril (E I 331).
 — dipropylester (H 752; E I 327).
 — disantalylester (H 753).
 — formylphenylester (H 754).
 — hexylamid (E I 330).
 — menthylester (H 752; E I 328).
 — methoxyallylphenylester (H 753).
 — methoxyphenylester (H 753).
 — methoxypropenylphenylester (H 753).
 — methylamid (H 755; E I 329).
 Camphersäuremethylester 535, 539 (H 749; E I 326).
 Camphersäuremethylester, Anhydrid (H 754).
 Camphersäuremethylester-äthylester (H 751).
 — amid (H 756; E I 330).
 — chlorid 536 (H 754).
 — menthylester (E I 328).
 — methylamid (H 756).
 — nitril 537 (H 758).
 — propylester (H 752).
 — santalylester (H 753).
 Camphersäure-myricylester (E I 328).
 — naphthylester (H 753; E I 329).
 — nitril 536 (H 757; E I 330).
 — nitrophenylester (H 753).
 — phenylester (H 753; E I 328).
 — phenylesternitril 537.
 — propylamid (E I 329).
 — propylamylamid (H 756).
 — propylester (H 752; E I 327).
 — terpinylester 536.
 — thymylester (H 753).
 — tolylester (H 753; E I 328).
 — tolylesternitril 537.
 Campherylcaminol-benzoat 132 (E I 81).
 — cinnamat 389.
 — hexahydrobenzoat 7.
 — hydrocinnamat 340.
 — phenylacetat 299.
 Camphoceensäure (H 55).
 Camphodinitril (E I 331).
 Campholalkohol, Ester s. bei Camphol-
 carbinol.

- Campholansäure 16, 17 (E I 18); s. a. Dihydro-
campholensäure.
- Campholcarbinol, neutrales Phthalat 592.
- Campholcarbinol-benzoat 95.
- cinnamat 387.
- hydrocinnamat 339.
- nitrobenzoat 260.
- phenylacetat 298.
- Campholcarbonsäure 544.
- Campholenhydroxamsäure 44 (E I 37).
- Campholensäure 44 (H 69, 71, 73; E I 37).
- Campholensäure-äthylester (H 70, 71).
- amid 44, 45 (H 70, 71, 73; E I 37).
- amidin (H 72).
- amidoxim (H 73).
- dibromid (H 34).
- methylester (H 70).
- nitril 44, 45 (H 70, 72, 73; E I 37).
- Campholglykolbenzoat 112.
- Campholonsäure (H 70).
- Campholonsäuresemicarbazon (H 70).
- Campholoyl-leucin 18.
- leucinäthylester 18.
- Campholsäure 17, 19 (H 34, 36, 37; E I 19).
- Campholsäure-äthylamid 18.
- äthylester 17 (H 35, 36; E I 19).
- amid (H 36, 37).
- amylester 17 (H 35).
- anhydrid (H 36, 37).
- chlorid 18, 19 (H 36; E I 19).
- diäthylamid 18.
- dimethylallylester 17.
- isoamylamid 18.
- isobutylester (H 35).
- isopropylester (H 35).
- menthylester 17.
- methylamid 18.
- methylester (H 35, 36).
- methylimidchlorid 18.
- naphthylester 18.
- nitril 18 (H 36).
- phenylester 18 (H 35).
- Campholytsäure 40 (H 56, 59, 60; E I 33).
- Campholytsäure-äthylester (H 58, 60).
- amid (H 59, 61).
- amidchlorid (H 61).
- amylester (H 58).
- anhydrid (H 59).
- chlorid (H 59).
- dibromid (H 29).
- hydrobromid (H 28).
- hydrojodid (H 29; E I 14).
- isobutylester (H 58).
- methylester (H 58, 61).
- naphthylester (H 58).
- nitril (H 59, 61; E I 33).
- phenylester (H 58).
- propylester (H 58).
- Camphonensäure (H 55; E I 32).
- Camphopyrsäure (H 741; E I 320).
- Camphorate 535 (H 748; E I 325).
- Camphorensäure (H 64).
- Camphorylchlorid (H 754; E I 329).
- Camphosäure (H 973; E I 427).
- Camphoterpen (H 754).
- Camphotricarbonsäure 705, 706 (H 974).
- Camphoyl-äthylalkoholbenzoat 130.
- äthylalkoholnitrobenzoat 268.
- carbinolbenzoat 130.
- carbinolhydrocinnamat 339.
- carbinolphenylacetat 299.
- Camphylcarbinol-benzoat 132 (E I 81).
- cinnamat 389.
- Camphylsäure 63 (H 83).
- Camphylsäure-äthylester (H 84).
- bishydrobromid 15 (H 27).
- chlorid (H 84).
- Caproylresorcinnitrobenzoat 268.
- Capsanthindibenzoat vgl. 140.
- Carbäthoxy- s. a. unter Carboxy-.
- Carbäthoxy-benzamidin (H 285).
- benzamidoxim (H 308).
- benzhydroximsäureäthyläther (H 316).
- benziminomethyläther (H 271).
- benziminophenyläther (H 274).
- benzylchlorid 321, 325, 332 (H 498).
- benzylchlorimalonsäureäthylester 714.
- benzylcyanessigsäureäthylester 714.
- benzylmalonsäureäthylesteramid 714.
- benzylmalonsäureäthylester 714 (H 981).
- cyclopentylidencyanessigsäureäthylester (H 427).
- dimethylbenzamidoxim (H 533).
- hippuryl-äthylidendiamin (H 236).
- hippurylalanyl-äthylidendiamin (H 240).
- hippurylmethylendiamin (H 236; E I 109).
- Carbäthoxymethyl-benzylcyanoglutarisäure-
diäthylester (E I 436).
- carbamidsäureäthylesterbenzoylimid (E I 107).
- carbamidsäuremethylesterbenzoylimid (E I 106).
- cyclohexenylmalonsäureäthylester 710.
- cyclopentylbromessigsäure 528.
- cyclopentylbromessigsäureäthylester 528.
- thiocarbamidsäureäthylesterbenzoylimid (E I 107).
- Carbäthoxy-naphthamidoxim (H 650, 660).
- nitrobenzamidin (H 386).
- nitrobenzamidoxim (H 387, 399).
- oxybenzoylmercaptobenzol (E I 170).
- phenylacrylsäure (H 898).
- phenylcyanpropionsäureäthylester 714.
- phenyljodidchlorid (H 364).
- phthalamidsäure 601.
- tolamidoxim (H 493).
- Carbaminy- s. a. Aminoformyl-.
- Carbaminy-hippurylalanyl-äthylidendiamin (H 240).
- phthalamidsäure (H 811).
- Carbhydroxamsäure-äthylesterbenzoat (H 299; E I 126).
- äthylesterdibenzoat (H 299; E I 129).
- benzylesterbenzoat (E I 127).
- butylesterbenzoat 209.
- isoamylesterbenzoat 209 (E I 127).
- isoamylesterdibenzoat 213 (E I 129).
- isobutylesterbenzoat (E I 127).
- methylesterbenzoat (E I 126).
- phenylesterbenzoat 209.

- Carbhydroxamsäure-propylesterbenzoat 209 (E I 127).
 — propylesterdibenzoat (E I 129).
 — tolylesterbenzoat 209.
 — tolylesterdibenzoat 213.
 Carbomethoxy- s. a. unter Carboxy-.
 Carbomethoxy-benzaminoisobuttersäure (E I 365).
 — benzyldekalin 447.
 — benzyltetralin 492.
 Carbonsäuren, Nomenklatur (H 1—3);
 Carbonsäuren s. a. Monocarbonsäuren,
 Dicarbonsäuren usw.
 Carbonylbis-benzamidin (H 285).
 — benzamidoxim (H 308).
 — naphthamidin (H 659).
 — nitrobenzamidin (H 397).
 — nitrobenzamidoxim (H 399).
 Carboxy (Bezeichnung) (H 3).
 Carboxy-äthylidenphthalamidsäure (E I 364).
 — aminoformylcyclohexylessigsäure 705.
 — apocampfersäure (H 973; E I 427).
 — benzaminoacetessigsäureäthylester (E I 365).
 — benzaminoacetonitril 601.
 — benzaminoallylmalonsäure (H 813).
 — benzaminoisobutrylessigsäureamid (E I 365).
 — benzhydroximsäurechlorid 613.
 Carboxybenzhydridyl-acenaphthen 510.
 — acenaphthen, Methylester 510.
 — cyclopentadiencarbonsäure 694.
 — indencarbonsäure 697.
 — naphthalin 509.
 — naphthalindicarbonsäure 721.
 — naphthalsäure 721.
 Carboxybenzotrichlorid 321, 325, 332.
 Carboxybenzoyl-alanin (H 812).
 — alaninnitril 601.
 — carbamidsäureäthylester 601.
 — glycin (H 812).
 — glycinnitril 601.
 — hydroperoxyd 599 (H 804).
 — leucin (H 812).
 — semicarbazid (H 812).
 Carboxybenzyl-acenaphthen 503.
 — buttersäure (H 887).
 — chlorid 325, 331 (H 479, 498; E. I 195).
 — cyanid 618 (H 859, 861).
 — fluoren (E I 312).
 — hydrinden 492 (E I 302).
 Carboxybenzylidenchlorid 321, 325, 332.
 Carboxybenzyl-malonsäure 714 (H 981).
 — malonsäureäthylester (H 981).
 — malonsäurediäthylester (H 981).
 — malonsäuretriäthylester 714 (s. a. H 981).
 — naphthalin 498, 499.
 — naphthalindicarbonsäure 720.
 — naphthalsäure 720.
 — phthalimidinamid 677 Anm.
 — tetrahydronaphthalin 492.
 — tetralin 492.
 Carboxycamphencampfersäure 706.
 Carboxycycloheptyl-capronsäure 547.
 — essigsäure 531.
 — essigsäuredinitril 531.
 Carboxycyclohexyl-äthylendicarbonsäure-anhydrid vgl. 709.
 — buttersäure 541.
 — essigsäure 526, 527.
 — essigsäureäthylester 526.
 — essigsäureamid 526.
 — essigsäurediäthylester 527.
 — essigsäuredimethylester 527.
 — malonsäure 705.
 — propionsäure 532.
 Carboxy-cyclopentadienyldiphenylessigsäure 694.
 — cyclopentylessigsäure 524.
 — hexahydrobenzyldekahydronaphthalin 70.
 Carboxymethyl-benzoylharnstoff (E I 105).
 — benzoylthioharnstoff (E I 106).
 — carbamidsäureäthylesterbenzoylimid (E I 106).
 — cyclohexenylmalonsäure 710.
 — cyclohexenylmalonsäuretriäthylester 710.
 Carboxymethylen-dekahydronaphthalin 68.
 — indenylessigsäure (H 922).
 Carboxymethyl-hippurylaminomethylharnstoff (E I 110).
 — indenylidenessigsäure (H 922).
 — phenyljodidchlorid (H 454).
 — phenylpentandicarbonsäure (H 985).
 — pimelinsäure (H 985).
 — thiocarbamidsäureäthylesterbenzoylimid (E I 107).
 Carboxy-naphthoyl-äthylendiamin 652.
 — naphthylbenzoesäure 694 (H 962, 963; E I 419).
 — naphthylbenzoesäureamid (H 963).
 — naphthylbenzoesäuremethylester 694 (H 962).
 — oktahydrozimtsäure 532.
 — oxycrotonsäurebenzamidid (H 285).
 — phenacetamid 618 (H 859, 861).
 — phenacetonnitril 618 (H 859, 861).
 Carboxyphenyl-acenaphthenylmethan 503.
 — acetamid 618 (H 859, 861).
 — acetonitril 618 (H 859, 861).
 — acrylsäure 641, 642 (H 898; E I 390, 391).
 — anthracen 508.
 — buttersäure 631 (H 882, 883; E I 385; s. a. H 18, 425 Anm.).
 — buttersäurediäthylester 631.
 — buttersäuredinitril (H 882).
 — cyclopropandicarbonsäure (H 985).
 — dichloressigsäure (H 860).
 — essigsäure 617 (H 857, 860, 861; E I 379).
 — essigsäureäthylester 618 (H 858).
 — essigsäuremethylester (H 858).
 — isobuttersäure 631 (H 882, 883).
 — malonsäurediäthylester 713.
 — methylnaphthylmethan (E I 308).
 — naphthalincarbonsäure 694 (H 962, 963; E I 419).
 — naphthoesäure 694 (H 962, 963; E I 419).
 — naphthoesäureamid (H 962).
 — naphthoesäuremethylester (H 962).

- Carboxyphenyl-propionsäure 622, 623 (H 872, 873, 874; E I 382).
 — propylnitrolsäure 622.
 — tolylacenaphthenylmethan 510.
 — tolyläthan (H 684).
 — tolyläthylen (H 700).
 Carboxy-triphenylessigsäure (H 965).
 — zimtsäure 641, 642 (H 898; E I 390, 391).
 — zimtsäurediäthylester 642.
 — zimtsäurenitril 642.
 Carenglykol, saures Phthalat 597.
 Carnaubawachs, Benzoat des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus — (E I 65); neutrales Phthalat des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus — (E I 357).
 Caronsäure 519, 520 (H 730; E I 316).
 Caronsäure-diäthylester 520 (H 730; E I 316).
 — dimethylester 520 (E I 316).
 — dinitril 519.
 — methylester 519, 520.
 Carvacoldinitrobenzoat 283.
 Carvacromenthol, saurer Phthalsäureester (H 799).
 Carvacryl-benzoat 103 (H 123).
 — buttersäure 372.
 — buttersäurechlorid 372.
 — cinnamat 388.
 — dinitrobenzoat 283.
 — essigsäure (H 568).
 — essigsäureäthylester 371.
 — essigsäureamid (H 568).
 Carveol, saurer Phthalsäureester (E I 360).
 Carvomenthol, Benzoat (E I 65); saurer Phthalsäureester (E I 357, 358).
 Carvonhydrat, Benzoat des Oxims (E I 125).
 Carvoxim-benzoat (H 289; E I 124).
 — benzoat, Dibromid (E I 124).
 — cinnamat (E I 234).
 — diphenylacetat (E I 282).
 — hydrocinnamat (E I 199).
 — methylcinnamat (E I 254, 256).
 — nitrobenzoat (H 375, 386, 398).
 — phenylacetat (E I 177).
 — phenylbutyrat (H 212).
 — phenylcinnamat (E I 295, 298).
 — phenylhydrocinnamat (E I 285, 286).
 — phenylisobutyrat (E I 212).
 — phthalat, neutrales (E I 366).
 — toluat (H 466, 477, 481).
 Caryophyllen, Carbonsäuren aus — (E I 10, 14).
 Caryophyllen-cyclopropancarbonsäure 373.
 — cyclopropancarbonsäureäthylester 373.
 Caryophyllensäure 531 (E I 321).
 Cedren, Carbonsäuren aus — 54, 68.
 Cedrendicarbonsäure 571 (H 780; E I 348).
 Cedrendicarbonsäure-diäthylester 571.
 — dimethylester (H 780; E I 348).
 Cerbenzoat (H 108).
 Cerylbenzoat (E I 65).
 Cetylbenzoat 93 (H 113).
 Chaulmoograsäure 58, 61 (H 80; E I 45).
 Chaulmoograsäure-äthylester 59 (H 80; E I 45).
 — allylester 59.
 — amid 60 (H 80).
 — azid 60.
 — benzoylhydrazid 216.
 Chaulmoograsäure-benzylidenhydrazid 60.
 — butylamid 60.
 — butylester 59.
 — chaulmoogrylester (H 80).
 — chlorid 60.
 — dibromphenylester 59.
 — dichlorphenylester 59.
 — hydrazid 60.
 — isoamylester 59.
 — isobutylamid 60.
 — isopropylester 59.
 — methylester 59 (H 80).
 — octylester 59.
 — phenylester 59.
 — propylester 59.
 — salicylidenhydrazid 60.
 — tolylester 59.
 Chaulmoogryl-chlorid 60.
 — milchsäureäthylester 60.
 — milchsäuremethylester 60.
 Chaulmoogryl-cyanid 61.
 — essigsäure 62.
 — malonsäure 575.
 Chavibetolbenzoat (H 135).
 Chenocholoidansäure vgl. 737; Tetracarbon-
 säure $C_{23}H_{36}O_8$ aus — vgl. 729.
 Chinacetophenondibenzoat (H 155).
 Chinit-benzoat 111.
 — dibenzoat 111.
 — dicinnamat 389.
 Chinon- s. Benzochinon-.
 Chlor-acetaminomethylbenzoat (E I 79).
 — acetoximinobenzoyloximinopropan 212.
 — acetylbenzamidin 200.
 — acetylbenzhydrazid 216.
 — acetylbenzoylhydrazin 216.
 — acetylcinnamoylhydrazin 392.
 — acetylkresolbenzoat 134 (H 152; E I 82).
 — äthylbenzamid 165 (H 202, 268).
 — äthylbenzoat 90, 127 (H 112; E I 79).
 — äthylmalonsäurediphenylessigsäure-
 anhydrid (E I 281).
 — äthylphenylacrylsäure (H 622).
 Chloral-benzamid (H 209; E I 101).
 — benzamid, Acetylverbindung (E I 102);
 Äthyläther (E I 102); Benzoylverbindung
 (E I 102); Methyläther (E I 101).
 — benzhydrazid (H 320).
 — benzoylhydrazon (H 320).
 — hydratdibenzoat (E I 79).
 Chlor-alizarindibenzoat (E I 85).
 — allozimsäure (H 595; E I 238).
 — allylbenzamid (H 204).
 Chloral-phenacetamid (H 438).
 — thiobenzamid (H 425).
 Chlor-aminoisopropylbenzoat 152.
 — amylbenzamid 166 (H 203; E I 98).
 — amylbenzimidchlorid (H 274).
 — anthracencarbonsäure (H 706; E I 304).
 — anthragalloltribenzoat (H 161).
 — apocampfersäuredichlorid (H 742).
 — atropasäure (E I 252).
 Chlorbenzal- s. a. Chlorbenzyliden-.

- Chlorbenzal-aminocrotonsäureäthylester (H 274).
 — benzhydrazid (H 339).
 — benzoylbenzamidin (H 285).
 — bisbenzamid (E I 120).
 — chlorbenzhydrazid (E I 139).
 Chlorbenzaldehyd-benzoylhydrazon 215.
 — chlorbenzoylhydrazon (E I 139).
 Chlorbenzal-malonsäure (H 895).
 — malonsäureäthylesternitril (H 895).
 — malonsäuredinitril 641.
 — malonsäuremethylesternitril (H 895).
 — malonsäurenitril (H 895).
 — propionsäure (H 613).
 Chlor-benzamid 195, 227 (H 268, 336, 338, 341; E I 120).
 — benzamidin 200.
 — benzamidoxim (H 337).
 — benzamidoximbenzoat (H 337).
 — benzaminobutan 166 (H 203).
 — benzaminobuttersäure 180.
 — benzaminoessigsäure 223, 224, 227 (H 336, 339, 341).
 — benzaminoisopropylalkohol 167 (E I 99).
 — benzaminomethylpropan 166.
 — benzaminopentan 166 (H 203; E I 98).
 — benzaminopropionsäuremethylester 179.
 — benzaminopropionsäurephenylester (H 259).
 — benzazid (H 339).
 — benzhydrazid 223 (H 339, 341; E I 139).
 — benzhydroxamsäure (H 341).
 — benzhydroxamsäurebenzoat (H 341).
 — benzhydroxamsäurechlorbenzoat (H 341).
 — benzhydroxamsäurechlorid 223 (H 337).
 — benziminoäthyläther (H 272, 336).
 — benziminomethyläther (H 271, 336).
 — benznitrosäure 228.
 — benznitrosäurebenzoat 228.
 — benzochinonoximbenzoat 203 (H 292).
 Chlorbenzoesäure 221, 223, 225 (H 334, 337, 340; E I 138, 139, 140).
 Chlorbenzoesäure-äthylester 222, 224, 226 (H 336, 338, 340; E I 138, 139, 140).
 — amid 227 (H 336, 338, 341).
 — anhydrid 223, 224, 227 (E I 138, 139, 140).
 — azid s. Chlorbenzazid.
 — brombenzylester 223, 227.
 — bromid s. Chlorbenzoylbromid.
 — chlorid 223, 224, 227 (H 336, 338, 341; E I 139, 140).
 — chlormethylester 227.
 — dimethylamid (H 336, 339, 341).
 — hydrazid s. Chlorbenzhydrazid.
 — methylester (H 336, 338, 340; E I 139).
 — methylamid (H 336, 338, 341).
 — methylester 222, 226 (H 336, 338, 340).
 — nitril s. Chlorbenzonitril.
 — nitrobenzylester (E I 138, 140).
 — octylester 222, 224, 226.
 — oxyäthylester (E I 138).
 Chlorbenzoesäure-phenylester (H 336).
 — tolylester 223.
 Chlor-benzoltricarbonsäure 713 (H 980).
 — benzonitril 223, 225, 228 (H 336, 339, 341; E I 140).
 Chlorbenzoyl-alaninmethylester 179.
 — anthrahydrochinonbisbrombenzoat 235.
 — asparagin 223, 228.
 — benzamidoxim (H 337).
 — bromid 223, 224, 227.
 — carbamidsäureäthylester 195.
 — carbhydroxamsäureäthylester 228.
 — carbhydroxamsäurepropylester 228.
 — chlorid 223, 224, 227 (H 336, 338, 341; E I 139, 140).
 — glycin 223, 224, 227 (H 336, 339, 341).
 — glycylleucin 227.
 — glykolsäure (H 338).
 — harnstoff (H 217; E I 105).
 — hydrazin 223 (H 339, 341; E I 139).
 — mercaptodipropylsulfid 287.
 — oximinoaceton 212.
 Chlorbenzoyloxy-acetophenon 133.
 — acrolein (H 149).
 — acrylsäureäthylester (E I 90).
 — anthrachinon 140.
 — benzaldehyd 133.
 — benzophenon 136.
 — benzoylacetophenon 140.
 — butadienaldehyd 130 (H 149).
 — butyronitril 149.
 — cyclohexan 94.
 — diäthyläther 108.
 — dibenzoylmethan 140.
 — dimethyläther 127.
 — essigsäure (H 338).
 — isobuttersäurepropylester (E I 89).
 — methylacetophenon 134 (H 152; E I 82).
 — methylenessigsäureäthylester (E I 90).
 — methylmercaptobenzol 113.
 — naphthalin 105.
 — naphthochinon 139.
 — oxopentadien 130 (H 149).
 — oxopropylen (H 149).
 — pentadienal 130 (H 149).
 — pentan 92 (E I 64).
 — phenanthren (H 127).
 — propionaldehyddiäthylacetal (H 148).
 — propionaldehyddimethylacetal (H 148).
 — propylamin 152.
 — propyldibenzoylguanidin 173.
 — propyltriisoomylammoniumhydroxyd 152.
 — toluol 99 (H 120; E I 68).
 — triphenylmethan (E I 70).
 — urethan 228.
 — xylol 101, 102.
 Chlorbenzoylurethan 195.
 Chlorbenzyl-benzoesäure 472.
 — benzyldenpropionsäure 490.
 — benzyldenpropionsäuremethylester 490.
 — cinnamat 389.
 — crotonsäure 413.
 — cyanid 306, 308 (H 448, 450).
 Chlorbenzyliden- s. a. Chlorbenzal-

- Chlor-benzylidenchloridiphenyläthylidenhydr-
azin 471.
- benzylidenmalonsäure und Derivate (H 895).
 - benzylidenmalonsäuredinitril 641.
 - benzylmalonsäure 621.
 - benzylmalonsäurediäthylester 621 (H 870).
 - benzylmalonsäurediamid (H 870).
 - bisbenzoyloximinopropan 212.
 - bisbenzoyloximinopropionitril 212.
 - bisdichlorphenylcyclobutandicarbonsäure (H 955).
 - brenzcatechindibenzoat (E I 71).
 - brenzcatechinmethylätherbenzoat (H 131; E I 71).
- Chlorbrom-benzoessäure 236 (H 355, 356, 357).
- benzoessäurementhylester (H 355, 356, 357; E I 146).
 - benzonitril (H 357).
 - benzoylchlorid (H 355, 356, 357).
 - benzoyloxyphenanthren (E I 70).
 - benzylbenzoat 128.
 - benzylcinnamat 389.
 - camphersäure (H 760).
 - carboxyphenylacrylsäure (H 899).
 - chlormethylcyclohexylessigsäure (E I 12).
 - hydrozimtsäure 344 (H 517; E I 202).
 - methylbenzoessäure (H 499, 500).
 - nitrohydrozimtsäure (H 523).
 - nitromethylbenzoessäure (H 505).
 - nitroterephthalsäure (H 853).
 - nitrotoluylsäure (H 505).
 - phenylacrylsäure 400, 401.
 - phenyläthylidenphosphamidsäuredichlorid (H 453).
 - phenylbenzoat 97.
 - phenylbuttersäure 355.
 - phenylessigsäure (E I 182).
 - phenylpropionsäure 344 (H 517; E I 202).
 - phenylpropionylaminoessigsäure (H 517).
 - phenylpropionylglycin (H 517).
 - phthalsäure (H 821).
 - terephthalsäure (H 849).
 - toluylsäure (H 499, 500).
 - zimtsäure 399, 400, 401.
 - zimtsäuremethylester 399, 400.
- Chlorbutyl-benzamid 166 (H 203).
- benzoat 127.
- Chlorcamphancarbonsäure 51 (H 77).
- Chlorcamphancarbonsäure-amid 52, 53 (E I 42).
- chlorid 51 (E I 42).
 - methylester (E I 41).
 - nitril 52.
- Chlorcamphenilylessigsäure 49.
- Chlorcampher-nitrilsäure 538 (E I 332).
- nitrilsäurechlorid 538.
 - oximbenzoat (H 288).
- Chlorcamphersäure (H 759, 761).
- Chlorcamphersäure-chloridnitril 538.
- diäthylester (E I 331).
 - dichlorid (H 759; E I 331).
 - dimethylester (E I 331).
 - diphenylester (E I 331, 332).
 - methylester (E I 331).
 - nitril 538 (E I 332).
- Chlor-carboxyphenylbuttersäure 631.
- chinonoximbenzoat 203 (H 292).
 - chlorbenzalbenzhydrazid (E I 139).
 - chlormethylbenzonitril 321.
 - chlornaphthylbenzoessäure 498.
 - chlorphenylessigsäure (H 450).
 - chlorphenylessigsäurechlorid (E I 181).
 - cholestanon, Tetracarbonsäure $C_{27}H_{44}O_8$ aus — vgl. 729.
 - cinnamalbenzhydrazid (H 339).
 - cinnamoylchlorid 395 (H 596).
 - cinnamylnitrobenzoat 262.
- Chlorcyan-benzylchlorid 321.
- camphan 52.
 - menthadien (H 87).
 - phenylbuttersäure 631.
 - stilbenzonsäure (H 946).
 - zimtsäure (H 895).
 - zimtsäureäthylester (H 895).
 - zimtsäuremethylester (H 895).
- Chlor-cuminsäure (H 549).
- cyclogeranioladiencarbonsäure (H 85).
 - cyclogeraniolancarbonsäureäthylester (H 31).
 - cycloheptancarbonsäure (H 13).
 - cyclohexancarbonsäure 7.
 - cyclohexylbenzoat 94.
 - cyclohexylessigsäure (H 14).
 - cyclohexylnitrobenzoat 260.
 - cyclopentylisobuttersäure (H 26).
 - cyclopropancarbonsäure 4.
 - cyclopropancarbonsäureäthylester 4.
 - cyclopropancarbonsäureamid 5.
 - cyclopropancarbonsäurechlorid 4.
 - cyclopropancarbonsäuremethylester 4.
 - diäthoxybenzoyloxypropan (H 148).
 - dibenzamid (H 268).
 - dibenzoyloxyanthrachinon (E I 85).
 - dibenzoyloxymethylisopropylbenzol (H 134).
 - dibenzoyloxyxylol 115.
 - dibenzylidicarboxyglutarsäuretetraäthylester (H 1004).
- Chlordibrom-benzoessäure 238 (H 360).
- benzoyloxyphenanthren 107.
 - hydrochinondibenzoat 114.
 - hydrozimtsäure 345 (H 520; E I 203).
 - phenylbenzoat 97 (s. a. H 118).
 - phenylbutyronitril (H 540).
 - phenylpropionsäure 345 (H 520).
 - pyrogalloldimethylätherbenzoat 123.
 - tetrahydrocamphylsäure (H 28).
 - trimethylcyclopentancarbonsäure (H 28).
- Chlor-dichlornaphthylbenzoessäure 498.
- dichlorphenylacrylsäure (H 597).
 - dihydroabietinsäure 374.
 - dihydrocamphylsäure (H 59).
 - dihydrodextropimarsäure 375.
 - diiodcarboxyphenyljodidchlorid (H 368).
 - diiodjodosobenzoessäure (H 368).
 - dimethoxybenzoyloxypropan (H 148).
- Chlordimethyl-atropasäure 415.
- benzamid (H 336, 339, 341; E I 209).
 - benzoessäure 350 (H 536).
 - benzonitril (E I 209).

- Chlordimethyl-bicycloheptancarbonsäure-methylester (E I 38).
 — bicycloheptanessigsäure 49.
 — cyclohexancarbonsäure (H 24).
 — cyclohexencarbonsäure (H 53).
 — hydrozimtsäure (E I 216).
 — phenylacrylsäure 415.
 Chlordinitro-benzamid 284.
 — benzoessäure 284 (H 415, 416).
 — benzoessäureäthylester 284 (H 416).
 — benzoessäureazid 284.
 — benzoessäuremethylester (H 416; E I 167).
 — benzoessäurenitril (H 416).
 — benzoylchlorid 284.
 — diphenssäure (E I 401).
 — methylbenzoessäure 335 (H 474, 506).
 — methylbenzoessäureazid 335.
 — methylbenzoessäurechlorid 335.
 — naphthoesäure (H 665).
 — phenylacetamid 315.
 — phenylessigsäure (H 459; E I 185).
 — phenylmalonsäurediäthylester 617 (E I 378).
 — phenylmalonsäuredimethylester 617.
 — toluylsäure 335 (H 474, 506; s. a. H 459).
 — zimtsäuremethylester (E I 251).
 Chlor-diphenssäure (H 924; E I 401).
 — diphenylacetylchlorid 471 (H 675; E I 283).
 — diphenylacetylphosphamidsäuredichlorid (H 675).
 — diphenylacetylphosphamidsäuredimethylester (H 675).
 — diphenylbutencarbonsäure 490.
 Chlordiphenylessigsäure (E I 293).
 Chlordiphenylessigsäure-äthylester (H 691; E I 293).
 — amid (E I 293).
 — chlorid (H 691; E I 293).
 — fluorenylester 482.
 — methylester (E I 293).
 Chlordiphenylessigsäure 471 (H 674; E I 282).
 Chlordiphenylessigsäure-äthylester (H 674; E I 282).
 — amid (H 675; E I 283).
 — anhydrid (E I 282).
 — chlorid 471 (H 675; E I 283).
 Chlor-diphenylmethancarbonsäure 471, 472 (H 674; E I 282).
 — dithiobenzoessäure (H 428).
 — dodecylbenzamid (E I 98).
 — dracylsäure s. 4-Chlor-benzoessäure (vgl. H 340).
 Chloreton-benzoat 91 (H 113).
 — nitrobenzoat 245, 249, 259.
 Chlorfluorencarbonsäure (E I 293).
 Chlorfluorencarbonsäure-äthylester (H 691; E I 293).
 — amid (E I 293).
 — chlorid (H 691; E I 293).
 — fluorenylester 482.
 — methylester (E I 293).
 Chlor-glyoximdbenzoat 210.
 — guajacolbenzoat (H 131; E I 71).
 — guanidinoisopropylalkohol, Tribenzoyl-derivat 173.
 Chlorheptyl-benzamid (H 204; E I 98).
 — benzoat 127.
 Chlorhexahydrobenzoessäure 7.
 Chlorhexahydrobenzoessäure-äthylamid 8.
 — äthylimidchlorid 8.
 — amid 8.
 — chlorid 8.
 Chlor-hippursäure 223, 224, 227 (H 336, 339, 341).
 — hydratropasäure 348 (H 525; E I 207).
 — hydratropasäureäthylester 348 (E I 206).
 — hydratropasäurechlorid (E I 207).
 — hydrochalkolnitrobenzoat 263.
 — hydrochinondibenzoat (H 132).
 — hydropinencarbonsäureamid (E I 42).
 — hydropinencarbonsäurechlorid (E I 42).
 — hydropinencarbonsäuremethylester (E I 41).
 Chlorhydrozimtsäure 341, 342 (H 513; E I 199, 200).
 Chlorhydrozimtsäure-äthylester 342.
 — amid (E I 200).
 — chlorid 341, 342.
 — methylester (E I 200).
 — nitril (E I 200).
 Chlor-isoamylbenzoat 127.
 — isobutylbenzamid 166.
 — isonitrosopinakolin, Benzoat 212.
 — isophthalsäure 609 (H 837, 838; E I 372).
 — isophthalsäurediäthylester (H 838).
 — isopropylbenzamid 166.
 — isopropylbenzoessäure (H 549).
 — isopropylidenbenzhydrazid (H 339).
 — isopropylphenylessigsäure (H 561).
 — isopropylzimtsäure (H 629).
 — isozimtsäure (H 595; E I 238).
 Chlorjod-benzoessäure 241.
 — benzoessäureäthylester 241.
 — benzoessäuremethylester 241.
 — carboxyphenylenbisjodidchlorid (H 368).
 — hydrozimtsäure 346 (H 521; E I 204).
 — hydrozimtsäureäthylester (H 521).
 — hydrozimtsäuremethylester 346 (H 521).
 — methoxybenzoyloxypropylbenzol (H 134).
 — phenylbenzoat 97.
 — phenylisobuttersäure 358.
 — phenylpropionsäure 346 (H 521; E I 204).
 Chlor-kresolbenzoat 99 (H 120; E I 68).
 — mesitylensäure (H 536).
 — methoxybenzoyloxyacetophenon 137 (E I 84).
 Chlormethyl-anthracencarbonsäure 495.
 — benzamid 320 (H 268, 338, 468, 479, 498).
 — benzoat 127 (H 147).
 — benzoessäure 320, 325, 331 (H 467, 468, 478, 479, 497, 498; E I 195).
 — benzoessäureäthylester 320, 321, 325, 331, 332 (H 468, 479, 498).
 — benzoessäureamid 320 (H 468, 479, 498).
 — benzoessäurechlorid 321, 325 (H 468; E I 195).
 — benzonitril 320, 321, 325, 332 (H 468, 479, 498; E I 195).
 — benzoylchlorid 321, 325 (H 468; E I 195).
 — benzyimalonsäurediäthylester s. Chlor-tolubenzylmalonsäurediäthylester.

Chlormethyl-cyclohexancarbonsäureäthylester (H 16).
 — cyclohexanchlorbromessigsäure (E I 12).
 — cyclohexanessigsäure (H 23).
 — cyclohexylchlorbromessigsäure (E I 12).
 — cyclohexylessigsäure (H 23).
 — cyclopentanisobuttersäure (H 31).
 — cyclopentanisobuttersäurenitril (E I 16).
 — cyclopentylisobuttersäure (H 31).
 — cyclopentylisobuttersäurenitril (E I 16).
 — dichlormethylbenzoylchlorid 351.
 (Chlormethylendibenzoat (E I 88).
 Chlormethyl-glyoximacetatbenzoat 212.
 — glyoximbenzoat 211, 212.
 — glyoximdibenzoat 212.
 — hydratropasäure (H 551).
 — hydrozimsäure 359.
 — hydrozimsäurechlorid 359.
 — indencarbonsäuremethylester (H 644).
 — isopropenylcyclohexancarbonsäurenitril (H 87).
 — isopropylbenzoesäure 367.
 — isopropylbenzonitril 367.
 — isopropylcyclopentancarbonsäuremethylester 16 (H 33; E I 18).
 — methoäthenylcyclohexancarbonsäurenitril (H 87).
 — methoäthylcyclopentancarbonsäuremethylester (H 33; E I 18).
 — nitrobenzamid (H 384).
 — nitrophenylcarbinolbenzoat 101.
 — phenylbenzoat 99 (H 120; E I 68).
 — phenylessigsäure (H 528).
 — phenylpropionsäure 359.
 — zimsäure (H 616; E I 254).
 — zimsäureäthylester (H 616; E I 255).
 Chlor-naphthalindicarbonsäure 653 (E I 400).
 — naphthalsäure 653 (E I 400).
 — naphthalsäuredimethylester 653.
 — naphthiminoäthyläther (H 658).
 — naphthiminomethyläther (H 658).
 — naphthoesäure 450 (H 651, 661, 662; E I 276).
 — naphthoesäureäthylester (H 651, 661, 662; E I 276).
 — naphthoesäureamid (H 651, 662; E I 276).
 — naphthoesäurechlorid 455 (H 662).
 — naphthoesäuremethylester 451, 455.
 — naphthoesäuremethylester 454 (H 651; E I 278).
 — naphthoesäurenitril (H 651, 662; E I 276).
 — naphtholnitrobenzoat 250.
 — naphthylacrylsäure (E I 280).
 — naphthylbenzoat 105.
 Chlornitro-benzaldehydhydrazid (H 339).
 — benzaldehydbenzoylhydrazon 215.
 — benzamid (H 401, 403, 404; E I 165).
 — benzaminoisopropylalkohol 271.
 — benzaminopentan 271.
 Chlornitrobenzoesäure 274, 275, 276 (H 400, 401, 402, 403, 404; E I 165).

Chlornitrobenzoesäure-äthylester 275, 276 (H 402, 403; E I 165).
 — amid (H 401, 403, 404; E I 165).
 — chlorid (H 401, 402, 403, 404).
 — dimethylamid (H 402, 403, 404).
 — menthylester (H 401, 402, 404; E I 165).
 — methylamid (H 402, 403, 404).
 — methylester 275 (H 401, 402, 403, 404).
 — methylnitramid (H 402, 403).
 Chlornitro-benzonitril 275, 276 (H 401, 403, 404).
 — benzoylchlorid (H 401, 402, 403, 404).
 — benzoyloxycamphan 261.
 — benzoyloxyphenanthren 107.
 — benzoyloxytoluol 100.
 — benzylbenzoylcarbinol, Benzoat (E I 82).
 — benzylidenbenzhydrazid (H 339).
 — cyanstilben (E I 296, 297).
 — kresolbenzoat 100.
 — methylbenzamid (H 384).
 — methylbenziminomethyläther (H 503).
 — methylbenzoesäure (H 472, 473, 503).
 — methylbenzoesäureäthylester (H 504).
 — methylbenzoesäurenitril (H 473, 503, 504).
 — methylcyanstilben (E I 300).
 — methylphenylbenzoat 100.
 — methylstilbencarbonsäurenitril (E I 300).
 — naphthalindicarbonsäure 653.
 — naphthalsäure 653.
 — naphthoesäure 452 (H 654, 665).
 — pentandioldibenzoat 110.
 — phenylacetamid 314.
 — phenylacetatonitril (H 458).
 — phenylacrylsäure 405 (H 607; E I 248).
 — phenyläthylbenzoat 101.
 — phenylbenzoat 98 (s. a. H 119).
 — phenylzimsäureamid 485 (H 697).
 — phenylzimsäurenitril 485 (H 697).
 — phthalsäure (H 831).
 — resorcindibenzoat (H 132).
 Chlornitrosobenzoesäure 242 (H 370; E I 150).
 Chlornitro-stilbencarbonsäure (E I 297).
 — stilbencarbonsäureäthylester (E I 297).
 — stilbencarbonsäurenitril (E I 296, 297).
 — toliminomethyläther (H 503).
 — tolunitril (H 473, 482).
 — toluylsäure (H 472, 473, 503, 504).
 — toluylsäureamid (H 472).
 — trimethylenglykoldibenzoat 110.
 — zimsäure 405 (H 607; E I 248).
 — zimsäureäthylester (H 607; E I 248).
 — zimsäuremethylester (E I 248).
 Chlor-nonylbenzamid (E I 98).
 — octylbenzamid (E I 98).
 — oximinooacetamid, Benzoat (E I 126).
 — oximinobenzoyloximinopropan 211, 212.
 — oxobenzoyloximinopropan 212.
 — oxooximinomethylhydrinden, Benzoat (E I 125).
 — oxybenzaminopropan 167 (E I 99).
 — oxybenzoyloxypropan (H 129).
 — oxypropylbenzamid 167 (E I 99).
 — oxypropylnitrobenzamid 271.
 — pentanolbenzoat 92 (E I 64).
 — pentanoldinitrobenzoat 281.

Chlor-pentylbenzoat 92 (E I 64).
 — phenacetamidin 305.
 — phenacetaminoessigsäure 306 (E I 178).
 — phenacetnitril (H 448).
 — phenacetursäure 306 (E I 178).
 — phenacetylphenacetamid (H 448).
 — phenacylbenzoat 133.
 — phenanthrencarbonsäure und Derivate (E I 305).
 Chlorphenyl-acetamid 308 (H 448, 450).
 — acetiminoäthyläther (H 448).
 — acetonitril 306, 308 (H 448, 450).
 — acetylchlorid 305, 306, 308 (H 449, 450; E I 178, 180).
 — acrylsäure 395, 396 (H 594, 595; E I 237, 238, 239, 252).
 — benzoat 96 (H 117).
 — benzoyloxystyrylsulfon 117.
 — butencarbonsäure 413.
 — butencarbonsäureäthylester (H 622; E I 258).
 — buttersäure 354, 355 (H 539; E I 212).
 — buttersäureäthylester (E I 212).
 — buttersäurechlorid 355 (E I 212).
 — butylencarbonsäure 413.
 — butylencarbonsäureäthylester (H 622; E I 258).
 — chloressigsäure (H 450).
 — chloressigsäurechlorid (E I 181).
 — cinnamat 388.
 — dibenzoyloxystyrylsulfon 123.
 Chlorphenyllessigsäure 305, 306, 307 (H 447, 448, 449; E I 178, 179, 180).
 Chlorphenyllessigsäure-äthylester 306, 308 (H 448, 449, 450; E I 178, 179, 180).
 — azid (E I 179).
 — bornylester 307.
 — chlorid 305, 306, 308 (H 450; E I 178, 180).
 — hydrazid (E I 179).
 — menthylester 306, 307, 308 (E I 180).
 — methylester 307, 308 (H 448, 449, 450; E I 180).
 — nitril 306 (H 448); s. a. Chlor-benzylcyanid.
 Chlorphenyl-glyoximidbenzoat 203.
 — isobernsteinsäurediäthylester (H 870).
 — isobuttersäure (H 543).
 — naphthylacetylchlorid 498.
 — propionsäure 341, 342, 348 (H 513, 525; E I 199, 200, 206, 207).
 — propionsäureäthylester 348 (E I 206).
 — propionsäurechlorid (E I 206, 207).
 — thioacetamid 317 (H 461).
 — tolylessigsäurechlorid (E I 287).
 — vinyllessigsäure (H 613).
 — zimtsäurenitril (H 693).
 Chlorphthalsäure 603 (H 816; E I 366).
 Chlorphthalsäure-äthylester 603.
 — diäthylester 603 (H 817).
 — dichlorid 603 (H 817).
 — dimethylester 603 (H 817).
 Chlorpropyl-benzamid (H 203).
 — benzoat 90.

Chlor-propylbenzoesäure (E I 213).
 — propylbenzonitril (E I 213).
 — propylenglykolbismnitrobenzoat 264.
 — propylenglykolcinnamat (E I 231).
 — propylzimtsäure (H 628).
 — pyrogalloldimethylätherbenzoat 123.
 — pyrogalloltribenzoat (H 142).
 — resorcindibenzoat (H 132).
 — salylsäure s. 2-Chlorbenzoesäure (vgl. H 334).
 — stilbendicarbonsäurenitril (H 946).
 — styrolcarbonsäure 407.
 — terephthalsäure 614 (H 847).
 — terephthalsäurediäthylester 614.
 — terephthalsäurediamid (H 847).
 — terephthalsäuredimethylester (H 847).
 — tetrabromphenylbenzoat 97.
 — tetrahydronaphtholbenzoat (H 124).
 — thiobenzamid 292.
 — thiobenzoesäureamid 292.
 — thio-~~benz~~catechinmethylätherbenzoat 113.
 — thymochinonoximbenzoat (H 293).
 — thymohydrochinondibenzoat (H 134).
 — trclamidin 331.
 — toliminomethyläther (H 488).
 — tolubenzylmalonsäurediäthylester (H 883).
 — toluchinonoximbenzoat (H 293).
 — tolunitril s. Chlormethylbenzonitril.
 — tolylchlorid s. Chlormethylbenzoylchlorid.
 Chlortoluylsäure 320, 325, 331 (H 467, 468, 478, 479, 497, 498; E I 195; s. a. H 447, 448, 449).
 Chlortoluylsäure- s. a. Chlormethylbenzoesäure-
 säure-
 Chlortoluylsäure-äthylester 320, 321, 325, 331, 332 (H 468, 479, 498).
 — amid (H 468).
 Chlortolyl- s. a. Chlormethylphenyl-
 Chlor-tolylacrylsäure (E I 257).
 — tolylpropionsäure (H 551).
 — tribenzoyloxyanthracenon (H 161).
 — tribromphenylbenzoat 97.
 — trijodbenzoesäure (H 368).
 — trimesinsäure 713 (H 980).
 — trimethylbicycloheptancarbonsäure 50 (H 77); s. a. Chlorcamphancarbonsäure.
 — trimethylcyclohexadiencarbonsäure (H 85).
 — trimethylcyclohexancarbonsäureäthylester (H 31).
 — trimethylcyclopentancarbonsäure (H 59).
 — trimethylcyclopentendicarbonsäurediäthylester (H 779).
 — trimethylencarbonsäure 4.
 — trimethylphenyllessigsäurechlorid 368.
 — trinitrobenzoesäuremalonsäure-
 triäthylester (H 981).
 — trinitronaphthoesäure (H 666).
 — triphenylmethancarbonsäurechlorid (E I 309).
 — truxon (H 596).
 — undecylbenzamid (E I 98).
 — vinylbenzoesäure 407 (H 611).
 — xylenolbenzoat 101, 102.
 — xylylmalonsäurediäthylester (H 883).

REGISTER

- Chlorxylylsäure (H 536).
 Chlorylphenylpropiolamid 437.
 Chlorzimtsäure 395, 396, 397 (H 594, 595, 596; E I 237, 238, 239).
 Chlorzimtsäure-äthylester 395, 396, 397 (H 596; E I 238, 239).
 — allylester (E I 239).
 — amid 396, 397 (H 596; E I 238, 239).
 — bornylester (E I 238).
 — chlorid 395 (H 596).
 — methylester 396, 397 (H 595, 596; E I 237).
 — nitril 396, 397 (E I 238).
 — phenylester 396.
 (Choladiensäuren vgl. 448).
 Cholansäure vgl. 376.
 Cholatriensäure vgl. 462.
 Cholestanol, Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ aus — vgl. 580.
 Cholestanolbenzoat vgl. 103.
 Cholestanon, Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ aus — vgl. 580.
 Cholesterin, Dicarbonsäuren aus — vgl. 580, 638; Tricarbonsäuren aus — vgl. 710, 711; Tetracarbonsäuren aus — vgl. 729.
 Cholesterin-benzoat vgl. 104.
 — cinnamat vgl. 389.
 Cholinbenzoyloxyäthyläther, Hydroxy- methylat 109.
 Chollepidansäure vgl. 741.
 Choloidansäure vgl. 737.
 Chrombenzoat (H 108; E I 61).
 Chromgrün (H 104).
 Chrysamminsäure, Dibenzoat (H 160).
 Chrysanthemum-dicarbonsäure 565.
 — dicarbonsäuredichlorid 566.
 — dicarbonsäuredimethylester 565.
 — dicarbonsäuremethylester 565.
 — dicarbonsäuremethylester, Pyrethrolon-derivat 565.
 — dicarbonsäuremethylesterchlorid 566.
 — monocarbonsäure 45.
 Chrysanthemumsäure 45, 46, 47.
 Chrysanthemumsäure-äthylester 45.
 — amid 46.
 — anhydrid 46.
 — chlorid 46, 47.
 — methylester 45.
 Chrysen-carbonsäure (E I 311).
 Chrysensäure (H 711; E I 308).
 Chrysodiphensäure (H 962; E I 419).
 Chrysodiphensäure-dimethylester (H 962).
 — methylester 694 (H 962).
 Chrysohydrochinondibenzoat (H 139).
 Chrysophansäure-anthranoltribenzoat (E I 77).
 — dibenzoat (H 160; E I 85).
 Cinnamal- s. a. Cinnamyliden-, Zimtaldehyd-
 Cinnamal-acetamid 441 (H 640).
 — acethydrazid (H 640).
 — acethydroxamsäure (E I 269).
 — acetonnitril 441 (H 640; E I 269).
 — acetophenonoximbenzoat (H 290).
 — acetylacetamid (H 640).
 — acetylchlorid 441.
 Cinnamal-acetylhydrazin (H 640).
 — acetylsemicarbazid (H 641).
 — benzhydrazid 215 (H 321).
 — benzylcyanid 496 (H 708; E I 306).
 — benzylcyanid, dimeres (E I 425).
 — benzylcyaniddibromid (E I 301).
 — bernsteinsäure (H 914).
 — buttersäure (H 645).
 — chlorbenzhydrazid (H 339).
 — cyanacetamid 649.
 — cyanessigsäure 649 (H 913; E I 396).
 — cyanessigsäureäthylester (H 913; E I 397).
 — cyanessigsäureäthylesterdibromid (H 906).
 — cyanessigsäuredibromid (H 906).
 — cyanessigsäureisobutylester (E I 397).
 — cyanessigsäureisopropylester (E I 397).
 — cyanessigsäuremethylester (H 913; E I 397).
 — dibenzoat (E I 80).
 Cinnamaleessigsäure 440 (H 638; E I 268).
 Cinnamaleessigsäure, dimere 695 (E I 420); polymere 441.
 Cinnamaleessigsäure-äthylamid (H 640).
 — äthylester 441 (H 639).
 — allylester 441.
 — allylester, polymerer 441.
 — amid (H 640).
 — anhydrid (H 640).
 — anisaldehydazid (H 641).
 — benzaldehydazid (H 640).
 — butylamid (H 640).
 — cinnamaldehydazid (H 641).
 — diäthylamid (H 640).
 — hydrazid (H 640).
 — isoamylidenhydrazid (H 640).
 — isopropylester (E I 269).
 — menthylester (H 639).
 — methylamid (H 640).
 — methylbenzaldehydazid (H 640).
 — methylester 441 (H 639; E I 269).
 — methylesterdibromid vgl. 412 Z. 25 v. u.
 — nitril (H 640; E I 269).
 — nitrobenzaldehydazid (H 640).
 — propylamid (H 640).
 — salicylaldehydazid (H 641).
 — vanillaldehydazid (H 641).
 Cinnamal-hippurylhydrazin (H 246).
 — malonnitril (H 913).
 — malonnitrildibromid (H 906).
 Cinnamalmalonsäure 648, 649 (H 912; E I 396).
 Cinnamalmalonsäure-äthylesternitril (H 913; E I 397).
 — amidnitril 649.
 — diäthylester (H 913).
 — dibromid (E I 393).
 — dichlorid 649.
 — diisoamylester (E I 396).
 — dimethylester 649 (H 912; E I 396).
 — dimethylesterdibromid 645 (H 905).
 — dimethylesterdibromidhydrobromid (H 885).
 — dimethylestertetrabromid (H 885).

Cinnamalmalonsäure-dinitril (H 913).
 — isobutylesternitril (E I 397).
 — isopropylesternitril (E I 397).
 — methylesternitril (H 913; E I 397).
 — nitril 649 (H 913; E I 396).
 — propylesternitril (E I 397).
 — tetrabromid (H 885).
 Cinnamal-naphthenylamidrazon (H 661).
 — propionsäure (H 644, 645; E I 271).
 — propionsäureäthylester 444.
 — propionsäuremethylester (E I 271).
 — propionsäuremethylesterdibromid (E I 263).
 Cinnamate 383 (H 580; E I 227).
 Cinnamenyl- s. a. Styryl-
 Cinnamenyl-acrylsäure 440 (H 638; E I 268).
 — äthoximchlorid (H 590).
 — angelicasäure (H 645).
 — chloridoximäthyläther (H 590).
 — crotonsäure 444 (H 645; E I 271).
 — cyanacrylsäure 649 (H 913; E I 396).
 — glutarsäure 647 (H 909).
 — isocrotonsäure (H 644).
 — itaconsäure (H 914).
 Cinnamoyl (Bezeichnung) (H 3).
 Cinnamoyl-äpfelsäurediäthylester 390.
 — alizarin 390.
 — aminoacetonitril (H 589).
 — aminocrotonsäureäthylester (E I 234).
 — aminocrotonsäurenitril 391.
 — aminoessigsäure (H 588; E I 234).
 — aminoessigsäureäthylester (H 588).
 — asparaginsäurediäthylester 391.
 — azid 393 (H 591).
 — azimid 393 (H 591).
 — benziloxim 392.
 — bromid 391 (E I 233).
 — carbamidsäureäthylester (H 588; E I 234).
 — chlorid 390 (H 587; E I 233).
 — diacetonitril 391.
 — glycin (H 588; E I 234).
 — glycinäthylester (H 588).
 — glycinnitril (H 589).
 — glycyglycin (H 588).
 — glykolsäure (E I 232).
 — hydrazin (H 591).
 — hydroxylamin 392 (H 589).
 — iminobuttersäureäthylester (E I 234).
 — iminobutyronitril 391.
 — kohlsäureäthylester (H 586).
 — oxydimethylaminodiäthyläther 389.
 — oxyessigsäure (E I 232).
 — oxymethylcampher 389.
 — oxyphenylpropylbenzylidencyclohexen 389.
 — semicarbazid (E I 235).
 — semicarbazidpropionitril (H 591).
 — semicarbazidpropionsäureäthylester (H 591).
 — thiocarbamidsäureäthylester (H 588).
 — thioharnstoff (H 588).
 — urethan (H 588; E I 234).
 — weinsäure (E I 232).
 Cinnamyl-benzoat 103.
 — cinnamat 388 (H 585).

Cinnamyl-cyanessigsäurepropylester (E I 397).
 — cyanid 408 (s. a. H 613).
 — essigsäure (H 620; E I 258).
 Cinnamyliden- s. a. Cinnamal-, Zimtaldehyd-.
 Cinnamyliden-acetamid 441 (H 640).
 — acetonitril 441 (H 640; E I 269).
 — acetylchlorid 441.
 — benzhydrazid 215 (H 321).
 — benzylcyanid 496 (H 708; E I 306).
 — benzylcyanid, dimeres (E I 425).
 — benzylcyaniddibromid (E I 301).
 — biscyanacetamid 732.
 — bisphenylacetamid 301.
 — cyanacetamid 649.
 — cyanessigsäure 649 (H 913; E I 396).
 — cyanessigsäure, Derivate s. bei Cinnamal-
 cyanessigsäure.
 — essigsäure 440 (H 638; E I 268).
 — essigsäure, dimere 695 (E I 420); polymere 441.
 Cinnamylidenessigsäure- s. Cinnamalessig-
 säure-.
 Cinnamyliden-indencarbonsäure 500.
 — malonitril s. Cinnamalmalonitril.
 — malonsäure 648, 649 (H 912; E I 396).
 — malonsäure, weiße belichtete 736 (H 1005; E I 439).
 Cinnamylidenmalonsäure- s. Cinnamalmalon-
 säure-.
 Cinnamylidenpropionsäure- s. Cinnamal-
 propionsäure.
 Cinnamyl-malonsäure (H 905).
 — malonsäurediäthylester (H 905).
 — malonsäuredimethylester (E I 392).
 — nitrobenzoat 262.
 Citronellol, saures Phthalat 592 (H 799).
 Citronellyl-benzoat 94.
 — cinnamat 387.
 — phenylessigsäure 423.
 — phenylessigsäureäthylester 423.
 — phenylessigsäuremethylester 423.
 — phenylessigsäurenitril 423.
 Cocasäure 689 (H 952, 957; E I 416).
 Coccerylalkoholdibenzoat (H 130).
 Cocositpentabenzoat (H 146).
 Cörolignolbenzoat (H 134; E I 74).
 Condurittetrabenzoat (H 144).
 Coniferenharzsäuren (Geschichtliches) 423, 424.
 Coniferylalkohol-benzoat 124.
 — benzoatdibromid 123.
 — dibenzoat 124.
 — dibenzoatdibromid 123.
 Convolvulin, Benzoat einer Oxycarbonsäure aus — (H 168).
 Copaendicarbonsäure (E I 348).
 Costussäure (E I 224).
 Cotoin-benzoat (H 159).
 — dibenzoat 142 (H 160).
 Crotonaldehyd-benzoylhydrazon 215.
 — methylbenzoylhydrazon 215.
 Cumenolbenzoat 102 (H 122).
 Cumenylamidin (H 548).

- Cumenyl-essigsäure 365 (H 561; E I 218).
 — iminoäthyläther (H 548).
 — iminopropyläther (H 548).
 Cumidinsäure 626, 627 (H 877; E I 384).
 Cuminal-bernsteinsäure (H 911).
 — bisbenzamid (H 210).
 — bisphenylchloracetamid (E I 180).
 — buttersäure (H 631).
 Cuminaldehydhydratdibenzoat (H 148).
 Cuminaldibenzat (H 148).
 Cuminaldoxim, Benzoat (H 290).
 Cuminal-essigsäure (H 629).
 — malonesterhydrosulfonsaures Kalium (H 911).
 — malonsäure (H 910).
 — propionsäure (H 631).
 Cuminamid (H 547).
 Cuminonitril (H 548).
 Cuminoyl-aminoessigsäure (H 548).
 — asparagin 360.
 — chlorid (H 547).
 — glycin (H 548).
 Cuminsäure 359 (H 546; E I 213).
 Cuminsäure-äthylester 359 (H 547).
 — amid (H 547).
 — amidin (H 548).
 — anhydrid (H 547).
 — benzylester 359.
 — butylester 359.
 — chlorid (H 547).
 — cuminylester 359.
 — iminoäthyläther (H 548).
 — iminopropyläther (H 548).
 — isoamylester 359.
 — isobutylester 359.
 — isoocylester 359.
 — isopropylester 359.
 — methylester 359.
 — methylheptylester 359.
 — nitril (H 548).
 — phenylester (H 547).
 — propylester 359.
 Cuminuroflavin (H 548).
 Cuminuroflavinanilid (H 548).
 Cuminursäure (H 548).
 Cuminursäureäthylester (H 548).
 Cuminyl- s. a. Isopropylbenzyl-.
 Cuminyl-benzoat 103.
 — cyanacetamid (H 890).
 — essigsäure 370 (H 566, 1063; E I 222).
 — isopropylidenbernsteinsäure (H 911).
 — malonsäure (H 890).
 Cumonitril (H 548).
 Cumyl- s. Isopropylphenyl-.
 Cumylsäure s. 2.4.5-Trimethylbenzoesäure (vgl. H 554).
 Curcumasäure (E I 217).
 Curcumasäureäthylester 364.
 Curcumin, Tribenzoat der Enolform 146.
 Curtiusche Umlagerung (H 92).
 Cyan-acenaphthen 466 (E I 280).
 — allozimsäure 642.
 — apocampholsäure (E I 324).
 — benzalbromid 322.
 Cyan-benzalchlorid 332 (H 469, 479, 499; E I 195).
 — benzamid 613 (H 815, 836; E I 376).
 — benzamidin (E I 376).
 — benzhydroximsäurechlorid 613.
 — benzoessäure 602, 609, 613 (H 814, 835, 845; E I 365, 372).
 — benzoessäureäthylester (H 815, 835, 846).
 — benzoessäureanhydrid (E I 365).
 — benzoessäuremethylester 602 (H 815, 835, 846; E I 365).
 — benztotrichlorid (H 469).
 — benztotrifluorid 320 (H 478).
 — benzoylchlorid (E I 365).
 — benzylbromid 322, 326, 333 (H 470, 499).
 — benzylichlorid 321, 325, 332 (H 468, 479, 498; E I 195).
 — benzylicyanessigsäureäthylester 714 (H 981; E I 431).
 — benzylicyanessigsäuremethylester vgl. Dicyanhydrozimsäuremethylester.
 — benzylicyanid 618 (H 859, 860, 861).
 — benzytidenbromid 322.
 — benzytidenchlorid 332 (H 469, 479, 499; E I 195).
 — benzylijodid 323, 326, 334 (H 501).
 — benzyilmalonsäurediäthylester (H 980; E I 431).
 — benzyilmalonsäuredinitril 714.
 — camphen 65 (E I 50).
 Cyancampholsäure 543 (H 767).
 Cyancampholsäure-äthylester 544 (H 767).
 — amid 544.
 — anhydrid (H 767).
 — benzylester (H 767).
 — chlorid 544.
 — methylester 543 (H 767).
 — naphthylester (H 767).
 — phenylester (H 767).
 — propylester (H 767).
 — tolylester 544.
 Cyancamphonansäure (H 757; E I 330).
 Cyancyclobutan-carbonsäure 515 (H 725).
 — carbonsäureäthylester 515 (E I 315).
 — dicarbonsäurediäthylester 702.
 — tricarbonsäureessigsäurepropionsäure-pentaäthylester 739.
 — tricarbonsäurepropionsäuremalonsäure-hexaäthylester 742.
 — tricarbonsäuretriäthylester 723.
 — tricarbonsäuretrimethylester 723.
 Cyan-cycloheptancyanessigsäure 706.
 — cycloheptancyanessigsäureäthylester 706.
 — cycloheptylacetonitril 531.
 — cyclohexancyanessigsäure 705.
 — cyclohexancyanessigsäureäthylester 705.
 — cyclohexen 30.
 — cyclohexylacetonitril 527.
 — cyclohexylphenylacetonitril 648.
 — cycloocten 36.
 — cyclopentantricarbonsäuretrimethylester 724.
 — cyclopropan 4 (H 4).
 — cyclopropancarbonsäure (H 722).

Cyan-cyclopropan-carbonsäureäthylester 513
(H 722; E I 314).

- carbonsäureamid (H 723).
- carbonsäurediessigsäuretriäthylester 724.
- tricarbonsäure (H 991).
- tricarbonsäuretriäthylester 722.

Cyan-dibenzyl 473 (H 678).

- dicyclohexylcarbonsäure 570.
- dihydrocampholytsäure 536 (H 757; E I 330).

Cyandiphenyl 463, 464 (H 672).

Cyandiphenyl-bernsteinsäurediäthylester (H 987).

- bernsteinsäurediisomylester (H 987).
- bernsteinsäuredimethylester (H 987).
- carbonsäure 657 (H 923).
- carbonsäurechlorid 657.
- carbonsäurediäthylaminoäthylester 657.
- carbonsäuremethylester (H 923).
- methan 469, 472 (H 674, 676, 677; E I 282).

Cyan-fluoren 481 (H 690; E I 292).

- hydrinden 412.
- hydrozimtsäure 622 (H 873).
- hydrozimtsäureäthylester (H 873; E I 383).

Cyanidmoschus (H 570).

Cyanlauronsäure 536 (H 757; E I 330).

Cyanlauronsäure- s. a. (α)-Camphernitril-
säure-.

Cyanlauronsäure-anhydrid (H 758; E I 330).

— chlorid (E I 331).

Cyan-menthan 21.

- mesitylen 360 (H 553; E I 215).
- methylbenzylmalonsäure (E I 431).
- methylbenzylmalonsäurediäthylester (E I 431).
- methylenfluoren (E I 305).
- methylfluoren 487.
- methyloktalin 68.
- methylphenylisobernsteinsäurediäthylester (E I 431).
- methyltetralin 419.
- naphthalin 450, 454 (H 649, 659; E I 275, 277).
- naphthoesäure 652 (H 921).
- phenacetamid (H 861).
- phenacetamidoxim (H 861).

Cyanphenyl-acrylsäure 642 (H 898; E I 390).

- acrylsäureäthylester (H 898).
- acrylsäureamid (E I 390).
- acrylsäurechlorid (E I 390).
- butyronitril (H 882).
- cyanpropionsäureäthylester (E I 431).
- essigsäure (H 861).
- isobuttersäure (H 882).
- isobuttersäureäthylester (H 882).
- propionsäure 622 (H 873).
- propionsäureäthylester (H 873; E I 383).
- Cyan-pyren (H 712).
- stilbencarbonsäure (H 946).
- stilbencarbonsäureäthylester 676 (H 946).
- stilbencarbonsäureamid 675.
- stilbencarbonsäuremethylester 676.

Cyan-styrylnaphthoesäure 695.

- terephthalsäure (H 978).
- tetralin 415, 416 (vgl. H 625; E I 261).
- toluylsäure (H 859, 861).
- toluylsäureamid (H 861).
- toluylsäureiminoäthyläther (H 863).
- toluylsäuremethylester (H 862).
- triphenylmethan (H 714, 715).
- zimtsäure 639, 642 (H 893, 898; E I 389, 390).
- zimtsäureäthylester 640 (H 894, 898; E I 390).
- zimtsäureamid 640 (H 895; E I 390).
- zimtsäurechlorid 642 (H 895; E I 390).
- zimtsäuremethylester 640 (H 893).

Cyclobutancarbonsäure 5 (H 5; E I 3).

Cyclobutancarbonsäure-äthylester 5 (H 5; E I 3).

- amid (H 5).
- anhydrid (H 5).
- chlorid 5 (H 5).
- cyclobutylcarbinolester (E I 4).
- cyclobutylester 5 (H 5; E I 4).
- menthylester (H 5).
- methylester 5 (E I 3).
- nitril (H 5).
- phenylester 5.

Cyclobutandicarbonsäure 514, 515 (H 724, 725, 726).

Cyclobutandicarbonsäure-äthylesternitril 515 (E I 315).

- bisbenzalhydrazid (E I 315).
- bisbromamid 515.
- bisisopropylidenhydrazid (E I 315).
- bisoxybenzalhydrazid (E I 315).
- diäthylester 514, 515 (H 725, 726; E I 315).
- diamid 515 (H 725; E I 315).
- diazid (E I 315).
- diessigsäure 725 (H 993, 994).
- diessigsäuretetramethylester (H 993).
- dihydrazid (E I 315).
- dimalonsäurehexaäthylester 738 (H 1008).
- dimethylester (H 725, 726; E I 316).
- dipropionsäure 727.
- essigsäureanhydrid (H 726).
- nitril 515 (H 725).

Cyclobutan-hexacarbonsäurehexaäthylester (E I 442).

— pentacarbonsäure (E I 441).

Cyclobutanetetracarbonsäure 722 (H 991).

Cyclobutanetetracarbonsäure-amid 723.

- bisbrommalonsäureoktaäthylester (H 1012).
- diessigsäurehexaäthylester 738.
- dimalonsäureoktaäthylester 742 (H 1011, 1012; E I 444, 445).
- dimalonsäureoktamethylester (H 1011).
- essigsäuremalonsäureheptaäthylester 742.
- malonsäurebrommalonsäureoktaäthylester (H 1012).

- Cyclobutan-tetracarbonsäuretetraäthylester 723 (H 991).
 — tetracarbonsäuretetramethylester 723.
 — tricarbonsäure 702 (E I 426).
 Cyclobuten-dicarbonsäure 554 (H 769).
 — dicarbonsäuredimethylester 554 (H 769).
 Cyclobutylcarbinol, Cyclobutancarbonsäure-ester (E I 4).
 Cyclocampholensäure (E I 47).
 Cyclocitrylidenessigsäure und Derivate (H 89).
 Cyclogallipharol, Nitrobenzoat 262.
 Cyclogeranioladiencarbonsäure (H 86).
 Cyclogeraniolencarbonsäure (H 66).
 Cyclogeraniumsäure 42 (H 65, 66; E I 35).
 Cyclogeraniumsäure-äthylester (H 66; E I 35).
 — amid (H 65; E I 35).
 — dibromid (H 31).
 — nitril (H 65).
 Cycloheptadiencarbonsäure (H 81).
 Cycloheptan-bisbromessigsäurediäthylester 540.
 — carbonsäure 9 (H 12; E I 7).
 — carbonsäureessigsäure 531.
 — dicarbonsäure 525.
 — diessigsäure 540.
 — essigsäureäthylesterbromessigsäure 540.
 — hexacarbonsäure 738.
 — hexacarbonsäurehexamethylester 739.
 — pentacarbonsäurepentaäthylester (E I 441).
 — spirocyclopropanbicarbonsäure 568.
 — tetracarbonsäure 727.
 — tricarbonsäure (E I 427).
 Cycloheptatrien-carbonsäure 294 (H 429, 430).
 — carbonsäureäthylester (H 430, 431).
 — carbonsäureamid (H 429, 430, 431).
 Cyclohepten-carbonsäure (H 44, 45).
 — carbonsäureäthylester (H 44).
 — carbonsäureamid (H 44, 45).
 — carbonsäurechlorid (H 45).
 — carbonsäurehydrazid (H 45).
 — carbonsäuremethylester (H 44).
 — essigsäure 36.
 Cycloheptenyl-essigsäure 36.
 — essigsäureäthylester 36.
 — essigsäurechlorid 36.
 Cycloheptyl-cyanessigsäureäthylester 531.
 — essigsäure (H 22).
 Cycloheptyliden-cyanessigsäure 562.
 — cyanessigsäureäthylester 562.
 — essigsäure 36 (vgl. H 50; E I 28).
 — malonsäureäthylesternitril 562.
 — malonsäurenitril 562.
 Cycloheptylmalonsäure 531.
 Cyclohexadien-carbonsäure (H 81).
 — carbonsäureäthylester 62.
 — carbonsäureamid (H 81).
 — dicarbonsäure 575, 576 (H 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787; E I 348, 349).
 — tetracarbonsäure 730.
 Cyclohexadienyl-glutarsäure 578.
 — propandicarbonsäure 578.
 Cyclohexancarbonsäure 6 (H 7; E I 5).
 Cyclohexancarbonsäure- s. a. Hexahydrobenzoesäure-.
 Cyclohexancarbonsäure-amidcyanessigsäure 705.
 — buttersäure 541.
 — buttersäurediäthylester 541.
 — essigsäure 526, 527 (H 739).
 — essigsäurediamid 527.
 — essigsäuredinitril 527.
 — malonamidsäure 705.
 — malonsäure 705.
 — malonsäuretriäthylester 705.
 — propionsäure 532.
 Cyclohexanycyclohexanolspiran, Nitrobenzoat 261.
 Cyclohexandicarbonsäure 520, 521, 522, 523, 524 (H 730, 731, 732, 733, 734; E I 316, 317).
 Cyclohexandicarbonsäure- s. a. Hexahydroisophthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-.
 Cyclohexandicarbonsäure-amid 520 (H 731).
 — diäthylester 520, 522, 523, 524.
 — diamid 520.
 — dimethylester (E I 317).
 — dimethylester 520 (H 731, 732, 734; E I 317).
 — hydrazid 521.
 — methylester 520, 522 (H 731, 732; E I 317).
 — methylesteramid 520.
 Cyclohexan-diessigsäure 532, 533 (H 744; E I 321).
 — diessigsäurediäthylester 532, 533 (E I 322).
 — diessigsäuredimethylester 532.
 — diessigsäuremethylester 532.
 — diolbinitrobenzoat 265.
 — diolbisphenylacetat 299.
 — dioldibenzoat 111 (H 130).
 — dionbisoximbenzoat 203.
 — essigsäurebuttersäure 545.
 — essigsäurepropionsäure 541, 542.
 — essigsäurepropionsäurediäthylester 541, 542.
 — essigsäurepropionsäurediazid 542.
 — essigsäurepropionsäuredihydrazid 542.
 — hexacarbonsäure (H 1007).
 Cyclohexanol, Carbonsäure $C_{12}H_{22}O_2$ aus — (E I 20).
 Cyclohexanolonbenzoat 129 (E I 80).
 Cyclohexan-pentolpentabenzoat (H 145).
 — spirocyclopropantricarbonsäure 728.
 — spirocyclopropanbicarbonsäure 566 (E I 347).
 — spirodicyclopropanbicarbonsäure 728.
 — tetracarbonsäure 725 (H 993).
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 725 (H 993).
 — tricarbonsäure (H 973; E I 426).
 — trioltribenzoat 122 (E I 77).
 Cyclohexencarbonsäure 30, 31 (H 41, 42; E I 22).
 Cyclohexencarbonsäure-äthylester 30 (H 41, 42; E I 22).
 — amid 30 (H 41, 42).
 — chlorid (E I 22).
 — menthylester (H 41, 42).

- Cyclohexencarbonsäure-methylester (H 41, 42).
 — nitril 30.
 Cyclohexendicarbonsäure 556, 557, 558, 559 (H 770, 771, 772, 773, 774).
 Cyclohexendicarbonsäure-äthylester 558.
 — amid (H 770).
 — butylamid (H 771).
 — diamid 558 (H 774).
 — dibenzylester (H 774).
 — dichlorid 557.
 — dimethyl ester (E I 341).
 — dimethylester 558 (H 773, 774; E I 341).
 — diphenylester (H 773, 774).
 — methylester 558.
 — propionsäure 710.
 Cyclohexen-diessigsäure 563.
 — essigsäure 32, 33 (H 46; E I 23).
 — essigsäuremalonsäure 710.
 — propionsäure 37 (H 51; E I 28).
 — tetracarbonsäure (H 996).
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 727.
 Cyclohexenyl-acetamid (vgl. H 46).
 — acetonitril 32 (H 46; E I 24).
 — acetonitril, Methylderivat 33 Z. 7 v. o.
 — acetylchlorid 32 (E I 24).
 — benzoat 95.
 — butendicarbonsäurediäthylester 578.
 — buttersäure 41 (H 63).
 — buttersäureäthylester 41 (H 63).
 — buttersäureamid 41.
 — buttersäurechlorid 41.
 — butyronitril 41.
 — cyanessigsäure 560 (H 776).
 — cyanessigsäureäthylester 560 (H 776).
 — cyanid 30.
 — cyanpropionsäureäthylester 563.
 — cyanpropionsäuremethylester (H 778).
 — essigsäure 32, 33 (H 46; E I 23).
 — essigsäureäthylester 32 (E I 23).
 — essigsäureamid (H 46).
 — essigsäuremethylester (E I 23).
 — essigsäurenitril 32 (H 46; E I 24).
 — isobernsteinsäuremethylesternitril (H 778).
 — isobuttersäure (H 63; E I 34).
 — isobuttersäurechlorid 42.
 — malonsäure 560 (H 776).
 — malonsäureäthylesterchlorid 560.
 — malonsäureäthylesternitril 560 (H 776).
 — malonsäurediäthylester 560 (H 776).
 — malonsäurenitril 560 (H 776).
 — propandicarbonsäureäthylesternitril 567.
 — propandicarbonsäurediäthylester 567.
 — propionsäure 37 (H 51; E I 28).
 — propionsäureäthylester 37 (H 51; E I 29).
 — propionsäureamid 37.
 — propionsäuremethylester (E I 29).
 — propionsäurenitril 37 (H 51).
 Cyclohexyl-acetylen-carbonsäure (H 82; E I 45).
 — acrylsäure 36.
 — acrylsäureäthylester 36.
 — acrylsäureamid 36.
 — acrylsäurechlorid 36.
 — acrylsäuremethylester 36.
 Cyclohexyläthyl- s. a. Hexahydrophenäthyl-
 Cyclohexyläthylcyclohexyl-butylessigsäure 62.
 — butylmalonsäurediäthylester 575.
 — propylessigsäure 62.
 — propylmalonsäurediäthylester 574.
 Cyclohexyl-äthylmalonsäure 541.
 — äthylmalonsäurediäthylester 541.
 — amylen-carbonsäure (E I 43).
 — amylnalonsäure 547.
 — amylnalonsäurediäthylester 547.
 — benzoat (H 114; E I 65).
 — benzoessäure 420.
 — benzoessäureamid 420.
 — benzoessäurechlorid 420.
 — benzylcyanessigsäureäthylester (E I 395).
 — bromessigsäureäthylester 10.
 — brommalonsäure (H 739).
 — butan-carbonsäure 20.
 — butandicarbonsäure 545.
 — butandicarbonsäurediäthylester 545.
 — butanolbenzoat 94.
 — butin-carbonsäure 64.
 — butinsäure 63 (E I 46).
 — buttersäure 15.
 — butylbenzoat 94.
 — butylmalonsäure 546.
 — butylmalonsäurediäthylester 546.
 — caprinsäure 25, 26.
 — capronsäure 21.
 — caprylsäure 23, 24.
 — cinnamat 387.
 — cyanacetylen 63.
 — cyanessigsäureäthylester 526 (H 739).
 — cyclohexanol, saures Phthalat 594.
 — cyclohexanol-dinitrobenzoat 282.
 — cyclohexanol-nitrobenzoat 261.
 — cyclohexyläthylessigsäure 57.
 — decan-carbonsäure 27.
 — decandicarbonsäure 552.
 — decylsäure 25, 26.
 — diäthylessigsäure 21.
 — dibutylmalonsäure 551.
 — dibutylmalonsäurediäthylester 551.
 — dichloressigsäure 10.
 — dichloressigsäureäthylamid 10.
 — dichloressigsäureäthylimidchlorid 10.
 — dinitrobenzoat 282.
 — diphenylessigsäure 493.
 — dipropylessigsäure 24.
 — dodecan-carbonsäure 29.
 — dodecandicarbonsäurediäthylester 553.
 — dodecylsäure 28.
 Cyclohexylessigsäure 9 (H 14; E I 7).
 Cyclohexylessigsäure-äthylamid 9.
 — äthylester 9 (H 14; E I 7).
 — amid (H 14).
 — chlorid (E I 7).
 — isoamylester (E I 7).
 — isobutylester (E I 7).
 — methylester 9 (E I 7).
 — nitril (H 14).
 — propylester (E I 7).
 Cyclohexyl-glutarsäure 541.
 — glutarsäurediäthylester 541.
 — glutarsäurediamid 541.

Cyclohexyl-glutarsäuredichlorid 541.

- glutarsäuredimethylester 541.
- heptancarbonsäure 23, 24.
- heptandicarbonsäure 548, 549.
- heptencarbonsäure 56.
- heptendicarbonsäurediäthylester 572.
- heptinsäure 69.
- hexahydrobenzoesäure 55.
- hexahydrophenäthyllessigsäure 57.
- hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 573.
- hexancarbonsäure 23.
- hexandicarbonsäure 547, 548.
- hexencarbonsäure 54.
- hexendicarbonsäure 570.
- hexincarbonsäure 69.
- hexinsäure 67.
- hexylmalonsäure 548.
- hexylmalonsäurediäthylester 548.
- hydrocinnamat 339 (E I 198).

Cyclohexyliden-acetamid (vgl. H 46).

- acetonitril 34.
 - acetylchlorid 33.
 - bernsteinsäure 562.
 - buttersäure 41.
 - buttersäureäthylester 42.
 - buttersäureamid 42.
 - buttersäurechlorid 42.
 - butyronitril 42.
 - cyanessigsäure 560 (H 776).
 - cyanessigsäureäthylester 560 (H 776).
 - essigsäure 33 (H 46; E I 24).
 - essigsäureäthylester 33 (E I 24).
 - essigsäureamid (H 46).
 - essigsäurechlorid 33.
 - essigsäuremethylester (E I 24).
 - essigsäurenitril 34.
 - isoheptonitril 55.
 - malonitril 561.
 - malonsäureäthylesternitril 560 (H 776).
 - malonsäuredinitril 561.
 - malonsäurenitril 560 (H 776).
 - phenylacetnitril 446 (E I 273).
 - phenyllessigsäurenitril 446 (E I 273).
 - propionitril 37.
 - propionsäure 36, 37 (E I 29).
 - propionsäureamid 37.
 - propionsäurechlorid 37.
 - propionsäuremethylester 37.
- Cyclohexyl-isobernsteinsäure 531 (H 743).
- isobernsteinsäurediäthylester 531 (H 744).
 - isobuttersäure 15.
 - laurinsäure 28.
 - malonamid 526.
 - malonamidsäure 526.
 - malonsäure 526 (H 739).
 - malonsäureäthylesternitril 526 (H 739).
 - malonsäureamid 526.
 - malonsäurediäthylester 526 (H 739).
 - malonsäurediamid 526.
 - malonsäuredimethylester 526.
- Cyclohexylmethyl- s. a. Hexahydrobenzyl-.
- Cyclohexylmethylcyclohexyläthyl-essigsäure 58.
- essigsäurediäthylester 573.

Cyclohexyl-myristinsäure 29.

- nitrobenzoat 249, 260.
 - nonancarbonsäure 25, 26.
 - nonandicarbonsäure 551.
 - nonylsäure 24.
 - octancarbonsäure 24, 25.
 - octandicarbonsäure 549, 550.
 - octencarbonsäure 56.
 - octendicarbonsäure 572.
 - önanthsäure 23.
 - pelargonsäure 24, 25.
 - pentancarbonsäure 21.
 - pentandicarbonsäure 546, 547.
 - pentencarbonsäure (vgl. E I 43).
 - pentincarbonsäure 67.
 - pentinsäure 64.
 - phenylbenzoat 104.
 - phenylcarbinol, saures Phthalat 596.
 - propancarbonsäure 15.
 - propandicarbonsäure 541.
 - propincarbonsäure 63 (E I 46).
 - propiolsäure (H 82; E I 45).
 - propiolsäureäthylester (H 82).
 - propiolsäureamid 63 (H 82).
 - propiolsäuremethylester (H 82).
 - propiolsäurenitril 63.
 - propionsäure 13 (H 22; E I 11).
 - propionsäureäthylester (E I 11).
 - propionsäureamid (H 22; E I 11).
 - propionsäureisobutylester (E I 11).
 - propionsäuremethylester (E I 11).
 - propionsäurepropylester (E I 11).
 - propylmalonsäure 545.
 - propylmalonsäurediäthylester 545.
 - tetrolsäure 63 (E I 46).
 - tridecancarbonsäure 29.
 - tridecandicarbonsäurediäthylester 553.
 - tridecylsäure 29.
 - undecancarbonsäure 28.
 - undecandicarbonsäure 552, 553.
 - undecandicarbonsäurediäthylester 552, 553.
 - undecansäure 27.
 - undecylsäure 27.
 - valeriansäure 20.
- Cycloisocamphoronsäure (E I 427).
- Cyclooctan-carbonsäure 12.
- carbonsäureamid 12.
- Cyclooctencarbonsäurenitril 36.
- Cyclooctenylecyanid 36.
- Cyclopentan-bisbromessigsäure 528.
- bisbromessigsäurediäthylester 528.
- Cyclopentancarbonsäure 6 (H 6; E I 4).
- Cyclopentancarbonsäure-äthylester (E I 4).
- äthylesteressigsäuremethylester (E I 318).
 - amid (H 6).
 - buttersäure (H 744).
 - chlorid 6 (H 6).
 - chloridessigsäuremethylester 524.
 - cyanessigsäurediäthylester 704.
 - essigsäure 524 (E I 318).
 - essigsäurediäthylester 524.
 - essigsäuremethylester 524.
 - isobuttersäure 534 (H 764, 765; E I 322, 323).

- Cyclopentancarbonsäure-menthylester (H 6).
 — nitril (H 7).
 — phenylester 6.
 Cyclopentandicarbonsäure 518, 519 (H 728, 729; E I 316).
 Cyclopentandicarbonsäure-diäthylester 519 (H 729; E I 316).
 — diamid (H 729).
 — dihydrazid 518.
 — dimethylester 518 (H 729; E I 316).
 — isobuttersäure 706.
 — methylester (E I 316).
 Cyclopentan-diessigsäure 527 (E I 319).
 — diessigsäurediäthylester 528.
 — diessigsäuredimethylester 528.
 — diessigsäuremethylester 528.
 — dimalonsäure (E I 434).
 — diolbisanitrobenzoat 264.
 — dioldibenzoat 111.
 — essigsäurebuttersäure 543.
 — essigsäurepropionsäure 534.
 — hexacarbonsäure (H 1007).
 Cyclopentanolpentacarbonsäure-essigsäure-
 hexaäthylester 740.
 — tetraäthylestereessigsäure 740.
 Cyclopentan-pentacarbonsäurepentaäthylester
 736 (E I 441).
 — spirocyclopropandicarbonsäure 561.
 — spiromethylcyclopropan-tetracarbonsäure-
 tetraäthylester 728.
 — tetracarbonsäure 723, 724 (H 992;
 E I 433).
 — tetracarbonsäuredimethylester 723.
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 724 (H 992;
 E I 433).
 — tetracarbonsäuretetramethylester 724.
 — tricarbonsäure 703, 704 (H 973;
 E I 426).
 — tricarbonsäuretriamid 703.
 Cyclopenten-carbonsäure 30 (H 41; E I 22).
 — carbonsäureäthylester 30.
 — carbonsäureisobuttersäure (E I 343, 344).
 — dicarbonsäure 556 (H 769).
 — essigsäure 31 (H 42; E I 22).
 — isobuttersäure (H 54, 55; E I 31).
 Cyclopentenolon, Benzoat (H 150).
 Cyclopentenpropionsäure 34.
 Cyclopentenyl-acetamid (vgl. H 43).
 — acetonnitril 31 (E I 23).
 — acetylchlorid 31.
 — äthylmalonsäure 564.
 — bernsteinsäure s. Cyclopentylidenbernstein-
 säure (vgl. E I 342).
 — butandicarbonsäure 567.
 — butencarbonsäure 64.
 — butendicarbonsäure 578.
 — buttersäure 39.
 — buttersäureamid 39.
 — buttersäurechlorid 39.
 — butylmalonsäure 568.
 — butylmalonsäurediäthylester 568.
 — caprinsäure 56.
 — capronsäure 48.
 — caprylsäure 55.
 — cyanpropionsäureäthylester 561.
 Cyclopentenyl-cyanpropionsäuremethylester
 (E I 342).
 — decancarbonsäure 57 (H 79; E I 44).
 — decandicarbonsäurediäthylester 573.
 — dodecancarbonsäure 58, 61 (H 80;
 E I 45).
 — dodecandicarbonsäurediäthylester 574.
 — dodecencarbonsäure 70.
 — essigsäure 31 (H 42; E I 22).
 — essigsäureäthylester 31 (H 43; E I 23).
 — essigsäureamid (H 43).
 — essigsäurechlorid 31.
 — essigsäurenitril 31 (E I 23).
 — heptancarbonsäure 55.
 — heptandicarbonsäurediäthylester 570.
 — hexancarbonsäure 54.
 — hexandicarbonsäurediäthylester 568.
 — isobernsteinsäure 561.
 — isobernsteinsäureäthylesternitril 561.
 — isobernsteinsäurediäthylester 561.
 — isobuttersäure (H 54, 55; E I 31).
 — isovaleriansäure 43.
 — laurinsäure 57, 58.
 — malonsäure 559 (H 775).
 — malonsäurediäthylester 559 (H 775).
 — myristinsäure 61.
 — nonancarbonsäure 56, 57.
 — nonandicarbonsäurediäthylester 572, 573.
 — octancarbonsäure 56.
 — octandicarbonsäurediäthylester 572.
 — önanthsäure 54.
 — pelargonsäure 56.
 — pentadecancarbonsäure 62.
 — pentadecandicarbonsäurediäthylester 575.
 — pentadecylsäure 62.
 — pentancarbonsäure 48.
 — pentandicarbonsäure 568.
 — pentandicarbonsäurediäthylester 568.
 — propandicarbonsäure 564.
 — propionsäure 34.
 — propionsäurenitril (E I 342).
 — tetradecancarbonsäure 62.
 — tetradecandicarbonsäure 575.
 — tetradecandicarbonsäurediäthylester 575.
 — tridecancarbonsäure 61.
 — tridecandicarbonsäurediäthylester 574.
 — tridecylmalonsäure 575.
 — tridecylsäure 61; s. a. 58.
 — undecancarbonsäure 57, 58.
 — undecandicarbonsäurediäthylester 573.
 — undecylmalonsäurediäthylester 574.
 — valeriansäure 43.
 Cyclopentyl-äthylmalonsäure 534.
 — äthylmalonsäurediäthylester 534.
 — äthylönanthsäure 24.
 — benzoat 94.
 — bromessigsäure 8.
 — bromessigsäureäthylester 8.
 — butancarbonsäure 15.
 — buttersäure 14.
 — butylcyanid 15.
 — butylmalonsäure 545.
 — butylmalonsäurediäthylester 545.
 — caprinsäure 25.
 — capronsäure 21.

- Cyclopentyl-cyanessigsäureäthylester 524.
 — cyclohexylcarbinol, saures Phthalat 594.
 — cyclohexylcarbinoldinitrobenzoat 282.
 — cyclohexylcarbinolnitrobenzoat 261.
 — decanocarbonsäure 26, 27.
 — decandicarbonsäurediäthylester 551.
 — diäthyllessigsäure 21.
 — dodecanocarbonsäure 28, 29 (H 40).
 — dodecandicarbonsäurediäthylester 553.
 — essigsäure (H 10; E I 6).
 — glutarsäure (E I 322).
 — heptanocarbonsäure 23.
 — heptandicarbonsäure 548.
 — hexanocarbonsäure 22.
 — hexandicarbonsäure 547.
 Cyclopentyliden-acetamid 31.
 — acetonitril 32.
 — acetylchlorid 31.
 — bernsteinsäure 561 (H 777; E I 342).
 — buttersäure 39.
 — buttersäureäthylester 39.
 — buttersäureamid 39.
 — buttersäurechlorid 39.
 — buttersäurenitril 39.
 — cyanessigsäure (E I 341).
 — cyanessigsäureäthylester 559 (E I 342).
 — cyanessigsäureamid (E I 342).
 — cyanessigsäuremethylester (E I 341).
 — essigsäure 31 (E I 23).
 — malonsäure 559.
 — malonsäureäthylesternitril 559 (E I 342).
 — malonsäurediäthylester 559.
 — propionsäure 35 (H 49; E I 28).
 — propionsäurechlorid 35.
 — propionsäurenitril 35.
 Cyclopentyl-isobuttersäure E I 13).
 — laurinsäure 27.
 — malonsäure 524 (H 737).
 — malonsäureäthylesternitril 524.
 — malonsäurediäthylester 524 (H 737).
 — nonanocarbonsäure 25.
 — nonandicarbonsäure 550.
 — octanocarbonsäure 24.
 — octandicarbonsäure 549.
 — octandicarbonsäurediäthylester 549.
 — pelargonsäure 24.
 — pentanocarbonsäure 21.
 — pentandicarbonsäure 545.
 — propancarbonsäure 14.
 — propandicarbonsäure 534 (E I 322).
 — tridecylsäure 28, 29 (H 40).
 — undecanocarbonsäure 27.
 — undecandicarbonsäurediäthylester 552.
 — undecansäure 26.
 — undecylsäure 26.
 — valeriansäure 15.
 — valeriansäurenitril 15.
 Cyclopropan-carbhydroxamsäure 4.
 Cyclopropan-carbhydroxamsäure-acetat 4.
 — benzoat 208.
 Cyclopropan-carbonsäure 3 (H 4; E I 3).
 Cyclopropan-carbonsäure-äthylester (H 4; E I 3).
 — allylester 3.
 — amid 4 (H 4).
 Cyclopropan-carbonsäure-anhydrid 3.
 — chlorid 4 (H 4).
 — cyclopropylcarbinester (H 4).
 — isobutylester (H 4).
 — menthylester (H 4).
 — methylester (E I 3).
 — nitril 4 (H 4).
 — phenylester 3.
 — propionsäure (H 729).
 Cyclopropan-dicarbonsäure 512, 513, 514 (H 721, 723, 724).
 Cyclopropan-dicarbonsäure-äthylester 513.
 — äthylesteramid 512.
 — äthylesternitril 513 (H 722; E I 314).
 — amid 512.
 — amidnitril (vgl. H 723).
 — bisbromamid 513.
 — bisdiphenyllessigsäureanhydrid 512.
 — cycloheptanspiran 568.
 — cyclohexanspiran 566 (E I 347).
 — cyclopentanspiran 561.
 — diäthylester 512, 513 (H 722; E I 314).
 — diamid 512.
 — dichlorid 514.
 — dimethylester 513 (E I 314, 315).
 — essigsäure (H 972).
 — essigsäurecyclohexanspiran (E I 428).
 — isobuttersäure (E I 427).
 — malonsäurecyclohexanspiran, Tetraäthylester (E I 435).
 — methylester 513.
 — nitril (H 722).
 — peroxyd, polymeres 513.
 Cyclopropan-hexanocarbonsäurehexaäthylester (H 1006).
 — hexanocarbonsäuretetraäthylesterdinitril (H 1006).
 — hexanocarbonsäuretriäthylestertrinitril 738 (H 1006; E I 441).
 — tetracarbonsäure 721, 722 (H 990).
 — tetracarbonsäurenitril (H 991).
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 722 (H 990, 991).
 — tetracarbonsäuretetraamid (H 990).
 — tetracarbonsäuretetramethylester 722 (H 990, 991).
 — tricarbonsäure 702 (H 971; E I 425).
 — tricarbonsäuredimethylesteramid (H 972).
 — tricarbonsäureessigsäuretetramethylester (H 992).
 — tricarbonsäuretriäthylester (H 971; E I 426).
 — tricarbonsäuretrimethylester (H 971, 972; E I 426).
 — tricarbonsäuretrinitril (H 972).
 Cyclopropendicarbonsäure 554.
 Cyclopropyl-acetonitril 5.
 — cyanid 4 (H 4).
 — cyclopropanhexanocarbonsäure 739.
 — decanocarbonsäure 24.
 — decandicarbonsäurediäthylester 549.
 — dodecanocarbonsäure 27.
 — dodecandicarbonsäurediäthylester 551.
 — essigsäure 5 (H 6; E I 4).
 — heptanocarbonsäure 21.

Cyclopropyl-heptandicarbonsäurediäthylester 546.

- hexadecanarbonsäure 30.
- hexadecandicarbonsäurediäthylester 553.
- isobornsteinsäurediäthylester 519.

Cyclopropylmethyl-caprinsäure 24.

- caprylsäure 22.
- laurinsäure 27.
- malonsäurediäthylester 519.
- myristinsäure 29.
- önanthsäure 21.
- palmitinsäure 30.
- pelargonsäure 23.
- tridecylsäure 28.
- undecylsäure 25.
- nonanarbonsäure 23.
- nonandicarbonsäurediäthylester 548.
- octanarbonsäure 22.
- octandicarbonsäurediäthylester 547.
- tetradecanarbonsäure 29.
- tetradecandicarbonsäurediäthylester 553.
- tridecanarbonsäure 28.
- tridecandicarbonsäurediäthylester 552.
- undecanarbonsäure 25.
- undecandicarbonsäurediäthylester 550.

Cymol-carbonsäure 366 (H 562; E I 218).

- dithiocarbonsäure 367.
- dithiocarbonsäureäthylester 367.
- dithiocarbonsäuremethylester 367.

Cymyl- s. Carvacryl-, Thymyl-.

D.

Decyl-cyclohexylessigsäure 28.

- cyclohexylmalonsäurediäthylester 552.
- cyclopentenyläthyllessigsäure 61.
- cyclopentenyläthylmalonsäurediäthylester 574.
- cyclopentenyllessigsäure 58.
- cyclopentenylmalonsäurediäthylester 573.
- cyclopentyllessigsäure 27.
- cyclopentylmalonsäurediäthylester 552.
- cyclopropylmethylelessigsäure 27.
- cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester 551.
- dinitrobenzoat 282.

Dehydro-abietinsäure 448.

- äthylapocampfersäure (E I 348).
- apocampfersäure (H 777).
- camphenilsäure (H 86; E I 48).
- camphensäure (E I 343).

Dehydrocamphersäure 564 (H 778, 779; E I 344, 345).

Dehydrocamphersäure-anhydrid, polymeres 564.

- diacetat 564.
- diäthylester (E I 344, 345).
- diamid (E I 345).
- dichlorid 564 (E I 345).
- dimethylester (E I 344).
- diphenylester (E I 344, 345).
- methylester (E I 344).

Dehydro-campholytsäure 63.

- dicarvacroidibenzoat (E I 75).

Dehydro-dieugenoldibenzoat (H 145).

- diisoeugenoldibenzoat (H 145).
- homocampfersäure (H 780).
- homofenchonsäure (E I 348).
- homonorcampfersäuremethylesteräthylester (E I 342).
- isofenchocampfersäure (E I 345, 346).
- isofenchocampfersäureäthylester (E I 346).
- isofenchocampfersäurediäthylester (E I 346).
- isofenchosäure (E I 345).
- isolauronolsäure 63.
- laurölensäure (E I 46).
- methylnorhomocampfersäurediäthylester (E I 343).
- photosantonsäure (H 890).
- santensäure (H 778).

Dekabenzoylanhydrodimannit (H 145).

Dekahydronaphthalin- s. a. Dekalin-.

Dekahydronaphthalin-carbonsäure 48.

- carbonsäureessigsäure 569.
- dicarbonsäure 568.
- dicarbonsäuredimethylester 568.
- diessigsäure 571.

Dekahydro-naphthalsäure 568.

- naphthalsäuredimethylester 568.
- naphthoesäure 48, 49 (vgl. H 77).
- naphthoesäureamid 48, 49.
- naphthoesäurochlorid 48.

Dekahydronaphthyl- s. a. Dekalyl-.

Dekahydronaphthyliden-cyanessigsäure 578.

- cyanessigsäureäthylester 579.
- essigsäure 68.

Dekahydronaphthyl-malonsäure 569.

- methylbenzoessäuremethylester 447.

Dekalincarbonsäure 48, 49 (vgl. H 77).

Dekalincarbonsäure-amid 48, 49.

- chlorid 48.

— essigsäure 569.

— essigsäureamid 569.

— essigsäurediäthylester 569.

Dekalin-diessigsäure 571.

— diessigsäurediäthylester 571.

— diessigsäuredimethylester 571.

Dekalol, Benzoat 95 (H 115); saures Phthalat 593.

Dekalylcyanessigsäureäthylester 569.

Dekalyliden-essigsäure 68.

— propionitril 69.

Dekalyl-malonsäure 569.

— malonsäureäthylesternitril 569.

— methylhexahydrobenzoessäure 70.

Dekamethylen-bisphthalamidsäure (H 813).

— glykol, hochmolekularer Phthalsäureester 597.

Dekanaphthensäure 20 (H 38; E I 19).

Deltruxinsäure 684, 685 (H 952; E I 415).

Densipimarsäure 424.

Desoxy-brenzisolithobiliansäure vgl. 376.

— brenzlithobiliansäure vgl. 376.

— cantharidinsäure (E I 322).

— ciloxansäure vgl. 580.

— tropasäure (= Hydratropasäure) 348.

Desylbenzoat 136 (H 153).

- Desylden-benzamidin (H 284).
 — bisbenzamid (H 210).
 Dextropimarsäure 433; s. a. 424.
 Dextropimarsäure-äthylester 435.
 — chlorid 435.
 — hydrochlorid 375.
 — methylester 435.
 — nitrosit 435.
 Di- s. a. Bis-.
- Diacenaphthylenyldicarbonsäure 699.
 Diaceton-aminoxim, Dibenzoylderivat (H 300).
 — hydroxylamin, Benzoat (H 295).
 Diacetoresorcindibenzoat (H 159; E I 85).
 Diacetoxy-benzoyloxyacetophenon 141.
 — benzoyloxyanthrachinon 145, 146.
 — bisbenzaminoäthan 170.
 — dibenzoyloxydiphenanthryl (H 145).
 Diacetyl-benzhydrazid 216.
 — benzoylhydrazin 216.
 — benzoylhydrazon (H 322).
 — benzoylmethan, Benzoat der Enolform (H 156).
 — bisbenzoylhydrazon (H 322).
 — bisbrombenzoylerythrit (E I 144).
 — bisoximbenzoat 202 (H 291).
 — dibenzoylhydrazin (E I 131).
 — diphenylacetylhydroxamsäure 469.
 — naphthoyläthylendiamin (H 658).
 — oximbenzoat (H 290).
 — oximbenzoylhydrazon (H 322; E I 130).
 — phenacetamidin (H 445).
 — phloroglucindimethylätherbenzoat (H 161).
 — pyrogalloltribenzoat (E I 85).
 Diäthoxyacetoacetylbenzamidin 200.
 Diäthoxyäthyl- s. Acetalyl-.
- Diäthoxy-benzoyloxydibenzoylbenzol (E I 86).
 — bisbenzaminoäthan 170.
 — bisbromphenylazimethylen (H 355).
 — dibenzoyloxybisäthylmercaptobenzol (H 146).
 — diphenylazimethylen (H 330).
 — malonsäurebisdiphenyllessigsäureanhydrid 468.
 — oxobutyrylbenzamidin 200.
 — propylbenzamid (H 211).
 Diäthyl-acetessigsäureäthylesteroxim, Benzoat (H 300).
 — acetylbenzamid (E I 104).
 Diäthylamino-äthoxynitrobenzoyloxypropan 270.
 — äthylbenzoat 151 (H 173).
 — äthylcampheramidsäure 536.
 — äthylcarbinolbenzoat 168.
 — benzaminobutan 187.
 — benzaminopentan (E I 118).
 Diäthylaminobenzoyloxymethyl-buttersäure-äthylester 156.
 — buttersäurebutylester 156.
 — buttersäuremethylester 156.
 — buttersäurepropylester 156.
 — butyramid 156.
- Diäthylamino-butanolbenzoat 153.
 — butanolnitrobenzoat 269.
 — butylbenzoat 153.
 — isoheptylnitrobenzoat 269.
 — isopropylnitrobenzoat 269 (H 394).
 — methoxynitrobenzoyloxypropan 270.
 — methylbenzamid (H 208).
 — methylbenzoat 127.
 — methylbutanolbenzoat (E I 91).
 — methylbutanolnitrobenzoat (H 394; E I 162).
 — methylpentanolnitrobenzoat (H 394; E I 162).
 — pentanolbenzoat (H 175; E I 91).
 — pentanolicinnamat (E I 233).
 Diäthylaminopropylenglykol-äthyläthernitrobenzoat 270.
 — benzoat (H 177).
 — bisnitrobenzoat (H 394; E I 162).
 — dibenzoat (H 177).
 — methylätherbenzoat 155.
 — methyläthernitrobenzoat 270.
 — nitrobenzoat (H 394; E I 162).
 Diäthylaminopropylnitrobenzoat 251, 269; Hydroxymethylat 269.
 Diäthyl-benzamid 165 (H 202).
 — benzamidin (H 283).
 — benzaminoäthylcarbinol 168.
 — benzolhexacarbonsäure 742.
 — benzolpentacarbonsäure 737.
 — benzonitril 367.
 Diäthylbenzoyl-benzamidin (H 285).
 — hydroxylamin 201 (H 302).
 Diäthylbenzoyloxy-äthylamin 151 (H 173).
 — äthylhydroxylamin 157.
 — amylamin (H 175; E I 91).
 — dimethylbutylamin (H 176).
 — hexylamin (E I 92).
 — methylbutylamin (E I 91).
 — propylamin (H 174; E I 91).
 Diäthylbenzoyl-pentamethylendiamin (E I 118).
 — putrescin 187.
 — tetramethylendiamin 187.
 — thioharnstoff (H 219).
 Diäthylbenzyl-cyanid 369 (E I 221).
 — essigsäure 371 (E I 222).
 — essigsäureamid 371 (E I 223).
 — essigsäurechlorid 371 (E I 223).
 — essigsäurenitril 372.
 Diäthylbisnitrobenzoylguanidin 272.
 Diäthylbrom- s. a. Bromdiäthyl-.
- Diäthyl-bromacetylbenzoylharnstoff 172.
 — bromacetylbenzoylisoharnstoff 172.
 — campholsäure 24 (E I 21).
 — carbinoldinitrobenzoat 281.
 — carboxyphenyllessigsäure (H 889).
 — cinnamoyloxyäthylamin 390 (H 586).
 — cyanbenzol 367.
 — cyclopropandicarbonsäure 530.
 — cyclopropandicarbonsäuredinitril 531.

- Diäthyl-cyclopropencarbonsäuremethylester (H 50).
 — dibenzoylguanidin 174.
 — dibenzoylharnstoff (H 221).
 — dibenzoyloxypropylamin (H 177).
 — dicycyclopropan 531.
 — dicycyclopropencarbonsäure 706.
 — dicycyclopropencarbonsäureamid 706.
 — dithiophosphinigsäurebenzoesäureanhydrid (H 181).
 Diäthylenglykoldibenzoat 108.
 Diäthyl-homophthalsäure (H 889).
 — hydroxylaminoäthylbenzoat 157.
 — hydrozimtsäure 371 (E I 222).
 — leucinolnitrobenzoat 269.
 — malonsäurebenzoylamid (E I 104).
 — malonsäurediphenylessigsäureanhydrid (E I 281).
 — nitrobenzoyloxyäthylhydroxylamin 270.
 — oxybenzoyloxypropylamin (H 177).
 — phenacetamid 300 (H 438); s. a. Diäthyl-phenylacetamid.
 — phenoxybenzoyloxypropylamin (E I 93).
 Diäthylphenyl-acetamid 369 (E I 221).
 — acetonitril 369 (E I 221).
 — acetylharnstoff (E I 221).
 — äthylenglykolbenzoat 116.
 — bernsteinsäureäthylesternitril 637.
 — cyanbernsteinsäuredinitril 716.
 — dicyanpropionitril 716.
 — essigsäure (E I 220).
 — essigsäureamid 369 (E I 221).
 — essigsäurenitril 369 (E I 221).
 — propionamid 340.
 — thioacetamid 317.
 — valeramid 363.
 — valeriansäure 372.
 Diäthyl-phthalamidsäure 601.
 — phthalat 584 (H 798; E I 351).
 — sulfondiphthalamidsäure (H 810).
 — thiobenzamid 291.
 — triphenylessigsäurenitril (E I 310).
 Diallyl-benzylcyanid 446.
 — malonsäurebisdiphenylessigsäureanhydrid 468.
 — phenylacetamid 446.
 — phenylacetanitril 446.
 Diamino-bisopropylphenylazimethylen (H 549).
 — bisnitrophenylazimethylen (H 400).
 — butan (Stereoisomere) 188 Anm.
 — buttersäure, Dibenzoylderivat 190.
 — dehydroabietinsäure 448.
 — diisoamyl, Dibenzoylderivat (H 264).
 — diisobutyl, Dibenzoylderivat (H 264).
 — dinaphthylazimethylen (H 661).
 — diphenylazimethylen (H 329).
 — ditolylazimethylen (H 496).
 — hexan, Dibenzoylderivat (H 263).
 — isobutylisoamyl, Dibenzoylderivat (H 264).
 — methylbutan, Dibenzoylderivat 189 (H 263).
 — pentan, Dibenzoylderivat (H 263).
 Diamino-phenylnaphthylazimethylen (H 661).
 — propionsäure, Dibenzoylderivat 190 (H 265).
 — tolylnaphthylazimethylen (H 661).
 Dianilinobisbenzaminobernsteinsäure (H 233).
 Dianthranoldibenzoat 121.
 Dianthranyl-dicarbonsäure 701.
 — dicarbonsäurediäthylester 701.
 — dicarbonsäurediamid 701.
 — dicarbonsäuredichlorid 701.
 — tetracarbonsäure (E I 440).
 Diazido-benzoesäure (H 419).
 — diphenyldicarbonsäure (H 927).
 Dibenzal- s. a. Dibenzyliden-.
 Dibenzal-acetoxim, Benzoat (H 290).
 — benzhydrazidin (E I 135).
 — bernsteinsäure 692 (H 959).
 — pimelinsäure (H 961).
 — propionsäure 497 (H 709; E I 307).
 — propionsäureamid 497.
 — propionsäuredibromid (H 702).
 — propionsäurenitril 497.
 Dibenzamid 171 (H 213; E I 104).
 Dibenzamidhydrazon (H 329).
 Dibenzamino- s. Bisbenzamino-, Dibenzoyl-amino-.
 Dibenzenyldiazidin (H 329; E I 135).
 Dibenzhydrazid-azid 219.
 — chlorid 219 (H 330; E I 135).
 Dibenzhydroxamsäure 213 (H 303; E I 128).
 Dibenzhydroxamsäure-acetat (H 315).
 — äthyläther (H 313).
 — propyläther (H 314).
 Dibenzhydroximsäure (H 315).
 Dibenzhydroximsäure-äthyläther (H 315).
 — äthylenäther (H 314).
 — toluat (H 485).
 Dibenzo-anthracendicarbonsäureamidnitril (E I 423).
 — cycloheptadiencarbonsäure (E I 300).
 — cycloheptadiencarbonsäure, Derivate (E I 300, 301).
 — cycloheptadiencarbonsäure (E I 413).
 — fluorencarbonsäure (E I 313).
 — fulvencarbonsäure 494.
 — fulvencarbonsäureäthylester 495.
 — fulvencarbonsäuremethylester 494.
 — hydrochinondibenzoat (H 161).
 Dibenzoin 122 (vgl. E I 76).
 Dibenzoresorcindibenzoat (H 161).
 Dibenzoyl-aceton, Benzoat der Enolform (H 157).
 — adipinsäuredihydrazid (E I 132).
 — äthylazaurolsäure (H 324).
 — äthylendiamin 187 (H 262).
 — äthylhydrazin 217 (H 326).
 — äthylxyazaurolsäure (H 331).
 — alizarin 143 (H 160; E I 85).
 Dibenzoylamino- s. a. Bisbenzamino-.
 Dibenzoylamino-äthylalkohol (H 205).
 — äthylnitrophenyläther (H 214).
 — butylalkohol (H 206; E I 99).
 — isopropylalkohol (H 206).

- Dibenzoyl-arginin 191.
— argininäthylester 191, 192.
— azodicarbonhydrazid (E I 133).
— benzildioxim 204, 205.
— bisbenzaminoäthyläthylendiamin 187 (H 262).
— campher 135 (H 152).
— carbäthoxyhydroxylamin (H 299; E I 129).
— carbohydrazid (E I 132).
— carbonat (H 167).
— chloramin (H 268).
— chloramphiglyoxim 210.
— chlorantiglyoxim 210.
— cotoin 142 (H 160).
— cyanguanidin (H 218).
Dibenzoylcystin 183, 184 (H 256; E I 114).
Dibenzoylcystin-diäthylester (E I 114).
— diazid (E I 115).
— dihydrazid (E I 114).
— dimethylester (E I 114).
Dibenzoyl-dekamethylendiamin (H 264).
— desoxalsäuretriäthylester (H 172).
— diaminobernsteinsäure 194 (H 267).
— dicyandiamid (H 218).
— diimid 219 (H 331; E I 136).
— dinaphthanthracenmonohydromonochinon 143.
— dioxyaceton 136.
— dioxydianthrachinon 144.
— disulfid 289 (H 424).
— disulfiddicarbonsäure 607.
— dodekamethylendiamin (H 264; E I 119).
— enneamethylendiamin (H 264; E I 119).
— galegin 173.
— gentisinaldehyd 137.
— glycerin 122 (vgl. E I 76).
Dibenzoylglycerinsäure-äthylester (H 169).
— amyloester (H 169).
— methylester (H 168, 169).
— propylester (H 169).
Dibenzoyl-glycinamid 190 (H 265).
— guajacharzsäure (E I 78).
— guanidin 172.
— harnstoff (H 216, 221; E I 105).
— heptamethylendiamin (H 264).
— hexamethylendiamin 189 (H 263).
— homoisomuscarin 155 (H 177).
— hydrazin 216 (H 324; E I 131).
— hydrazincarbonsäureäthylester (H 327; E I 133).
— hydrazindicarbonsäurediäthylester (E I 133).
— hydrazinessigsäure (H 327).
— hydrazinoacetal (H 326).
— hydrazinopropylenglykoldibenzoat 218.
— hydrazodicarbonhydrazid (E I 132).
— hydrochinondibenzoat (H 161).
— hydroxylamin 213 (H 303; E I 128).
— isoamylhydrazin 218 (H 326).
— isobenzamid 196 (H 274).
— isobutylhydrazin 218 (H 326).
— isopropylhydrazin 217.
Dibenzoyl-kreatinol 173.
— lysin 193 (H 267).
— mannit 126 (H 145; E I 78).
— mesodiaminobernsteinsäure 194 (H 267).
— mesoweinsäure 150.
— methoxybenzildioxim 208.
— methylhydrazin (H 325).
— methylpentamethylendiamin (H 263).
— naphthoyläthylendiamin (H 649).
— oktamethylendiamin 189 (H 264; E I 119).
— ornithin 192 (H 266; E I 119).
— oxalsäuredihydrazid (H 326; E I 132).
— oxamid (H 215).
Dibenzoyloxy-aceton 136.
— acetophenon 137 (H 155).
— äthan 109 (H 129, 147; E I 79).
— äthylazaurolsäure (H 331).
— äthylbenzol (H 133).
— allylbenzol 117 (H 135).
— anthracen 120 (H 138; E I 75).
— anthracendihydrid (H 138).
— anthrachinon 143 (H 160; E I 85).
— benzaldazin 133 (H 151).
— benzaldehyd 137 (H 155; E I 84).
— benzaminopropan 168.
— benzaminovaleriansäure 185.
— benzdianthron (E I 85).
— benzhydrol (E I 77).
— benzil 142.
— benzochinon (H 158).
— benzophenon (H 156, 157).
— bernsteinsäure 149 (H 170).
— bernsteinsäuredinitril (E I 90).
— butan (H 129; E I 71).
— chalkon 139 (H 157).
— chinon (H 158).
— chlorphenylsulfonstyrol 123.
— chrysen (H 139; E I 76).
— cumol 116.
— cymol 116 (H 148).
— diäthyläther 108.
— diäthylbenzochinon (H 159).
— diäthyldisulfid 110.
— diäthylsulfid 109.
— diäthylsulfididibromid 109.
— diäthylsulfiddiodid 109.
— diäthylsulfon 110.
— diäthylsulfoxyd 109.
— dianthranyl 121.
— dianthranylichinon 144.
— dianthron 144.
— dibenzoylbenzol (H 161).
— dibenzylidenaceton 140.
— dihydroanthracen (H 138).
— diisopropylbenzochinon (H 159).
Dibenzoyloxydimethyl-äther 127.
— benzol 115 (H 133).
— diäthyldiphenyl 119.
— diphenyl 119 (H 137).
— diphenylsulfon 115.
— hexan (H 130).
— propan 110 (H 129).
— triphenylcarbinol 125.

- Dibenzoyloxy-dimethyltriphenylmethan 120 (H 139).
- dinaphthyl (H 139).
 - dinaphthylsulfid 118 (H 135).
 - dioxodiäthylbenzol (H 159).
 - diphenanthronyliden (H 161).
 - diphenyl 119 (H 136).
 - diphenyldivinylsulfid 117.
 - diphenylhexadien (H 139).
 - diphenylmethan (H 136).
 - diphenylstilben 121.
 - diphenylsulfon 114 (H 142).
 - diphenylsulfoxyd (H 133).
 - dipropyldisulfid 110.
 - distyrylketon 140.
 - ditolybutin (E I 76).
 - fluorenol 139.
 - hexan (H 129).
 - hydrinden 117.
 - isopropylbenzamid (E I 99).
 - isopropylbenzol 116.
 - isovalerophenon (H 156).
 - mesobenzdianthron (E I 85).
 - methan 127 (H 147; E I 79).
- Dibenzoyloxymethyl-anthrachinon (H 160; E I 85).
- benzol (H 133, 148).
 - butan (H 148).
 - diphenylsulfon 115.
 - isopropylbenzochinon (H 159).
 - pentanon (E I 83).
 - pentenyl-naphthochinon 144.
- Dibenzoyloxy-naphthacenchinon (H 160).
- naphthalin 118 (H 136; E I 75).
 - naphthochinon (H 159).
 - oxonaphthinden (E I 84).
 - oxopentadien (H 155).
 - oxoperinaphthinden (E I 84).
 - oxotetraphenylpentan (H 158).
 - pentacenchinon 143.
 - pentadecylbenzol (E I 74).
 - pentadienon s. Dibenzoyloxyoxo-
 - pentadien.
 - perinaphthindenon s. Dibenzoyloxyoxo-
 - perinaphthinden.
 - perylen 120 (E I 76).
 - phenanthren (H 138; E I 76).
 - phenanthrenchinon (H 160).
 - phenoxydibenzoyloxynaphthalin (H 143).
 - phenylpropan 116.
 - phenylsulfonpropan (H 141).
 - phenylsulfonstyrol 123.
 - propan 110 (H 129, 147; E I 71).
 - propylamin 154.
 - propylbenzol (E I 74).
 - propylphenylsulfon (H 141).
 - propylquecksilberjodid (H 178).
 - propyltriisoomylammoniumhydroxyd 155.
 - reten (H 139).
 - stilben 119 (H 138; E I 75).
 - tetrakisäthylmercaptobenzol (H 146).
 - tetralin 117, 118 (H 135).
 - tetramethylbenzol 116.
- Dibenzoyloxy-tetramethyldicyclohexyl (H 130).
- tetraphenylpentanon s. Dibenzoyloxyoxo-
 - tetraphenylpentan.
 - thymochinon (H 159).
 - tolan (H 138).
 - toluol (H 133, 148).
 - tolylsulfonstyrol 123.
 - trimethylbenzol (H 134).
 - triphenylcarbinol 124.
 - triphenylmethan (H 139).
 - undecylbenzochinon 141.
 - xylol 115 (H 135).
- Dibenzoyl-pentamethylendiamin 189 (H 262).
- peroxyd 157 (H 179; E I 93).
 - phloracetophenon 141.
 - pimelinsäuredihydrazid (E I 132).
 - propylendiamin (H 262).
 - propylhydrazin 217 (H 326).
 - putrescin 187 (H 262; E I 118).
 - resorcindibenzoat (H 161).
 - salicylaldazin (H 151).
 - schleimsäurediäthylester (H 172).
 - serin (H 255).
 - sinomenol 125.
 - sinomenolchinon 146.
 - succinamid (H 215).
 - sulfid 289 (H 423).
 - tartramid (H 171).
 - tetramethylendiamin 187 (H 262; E I 118).
 - tetrasulfid 289.
 - thiocarbamidsäuremethylester (H 221).
 - thiosemicarbazid 218.
 - traubensäurediäthylester 150.
 - traubensäuredimethylester 150.
 - trimethylendiamin (H 262; E I 118).
 - tripentamethylentetramin 189.
 - trisulfid 289.
 - undekamethylendiamin (E I 119).
 - urethan (H 221).
 - vinylendiamin 189 (H 264).
- Dibenzoylweinsäure 149 (H 170).
- Dibenzoylweinsäure-äthylesteroctylester (H 171).
- diäthylester 150 (H 171).
 - diamid (H 171).
 - dibenzylester (H 171).
 - dihydrazid (E I 134).
 - diisobutylester 150 (H 171).
 - dimethylester 149, 150 (H 170).
 - dioctylester (H 171).
- Dibenzyl-acetamid 476 (H 683).
- acethydroxamsäure 476.
 - acethydroxamsäureacetat 476.
 - acethydroxamsäurebenzoat 476.
 - acetoxybenzylinden (E I 288).
 - acetylchlorid 476 (E I 288).
 - adipinsäure (H 943).
 - benzoldicarbonsäure (E I 420).
 - benzoylsulfoniumferrocyanid (H 422).
 - bernsteinsäure (H 941).
 - butantetracarbonsäure (H 1004; E I 438).
 - campholsäureamid (E I 303).

- Dibenzyl-carbinol, Benzoat (H 126).
 — carbonsäure 473 (H 678, 679; E I 284, 285).
 — carbonsäure, Derivate s. bei Phenylbenzyl-
 essigsäure.
 Dibenzylcyan-acetamid (H 938).
 — acetylharnstoff (H 938).
 — essigsäure (H 937; E I 408).
 — essigsäureäthylester (H 937).
 — essigsäuremethylester (E I 408).
 Dibenzylidicarbonsäure 666, 667, 668 (H 930,
 932, 933, 934; E I 402, 403, 404, 405).
 Dibenzylidicarbonsäure- s. a. Diphenylbern-
 steinsäure.
 Dibenzylidicarbonsäure-äthylesteramid
 (H 934).
 — diäthylester (H 934; E I 405).
 — diamid 668 (H 933).
 — dichlorid (H 934).
 — dimethylester (H 934; E I 405).
 — dinitril 668 (H 933, 934).
 Dibenzylidicarboxy-adipinsäure (H 1004;
 E I 438).
 — glutarsäuretetraäthylester (H 1004).
 — pimelinsäure (H 1004).
 Dibenzylidenbenzoessäure (E I 312).
 Dibenzyllessigsäure 475 (H 682; E I 288).
 Dibenzyllessigsäure-äthylester 475 (H 683).
 — amid 476 (H 683).
 — anhydrid (E I 288).
 — azid 476.
 — chlorid 476 (E I 288).
 — diäthylamid 476.
 — dimethylamid 476.
 — hydroxylamid 476.
 — menthylester (E I 288).
 — methylamid 476.
 — methylester 475 (H 683).
 — nitril (H 683).
 — tolylester 476.
 Dibenzyliden- s. a. Dibenzal-.
 Dibenzyliden-εzelainsäure 694.
 — bernsteinsäure 692 (H 959).
 — korksäure 693.
 — propionsäure 497 (H 709; E I 307).
 — propionsäureamid 497.
 — propionsäuredibromid (H 702).
 — propionsäurenitril 497.
 Dibenzylisophthalsäure (E I 420).
 Dibenzylmalonsäure (H 937; E I 407).
 Dibenzylmalonsäure-äthylesternitril (H 937).
 — amidnitril (H 938).
 — bisdiphenyllessigsäureanhydrid 669.
 — diäthylester (H 937; E I 408).
 — diamid (H 937; E I 408).
 — dichlorid (E I 408).
 — dinitril (H 938).
 — methylesternitril (E I 408).
 — nitril (H 937; E I 408).
 — ureidnitril (H 938).
 Dibenzyl-malonylchlorid (E I 408).
 — pentantetracarbonsäure (H 1004).
 — phthalat 595 (H 802; E I 361).
 — pimelinsäure (H 943).
 Dibenzylpropionsäureamid (H 686).
 Dibenzyltricarbonsäure-amid (H 987).
 — diäthylesteramid (H 987).
 — diäthylesternitril (H 987).
 — diisoamylesternitril (H 987).
 — dimethylesternitril (H 987).
 — nitril (H 987).
 Dibenzylzimtsäure 386.
 Dibrom-acetoxybenzoyloxydimethylbenzol
 (H 134).
 — äthoxybenzoyloxytrimethylbenzol
 (H 134).
 — äthylbenzoessäure (H 528).
 — amyrrinbenzoat 105.
 — anthracencarbonsäure 494.
 — benzamid 237 (H 358, 359, 360; E I 146,
 147).
 — benzaminovaleriansäure (H 252;
 E I 113).
 — benzaminovaleriansäureäthylester
 (E I 113).
 — benzhydrazid 237.
 — benzochinonbenzoylhydrazon
 (H 323).
 — benzochinonoximbenzoat (H 293).
 Dibrombenzoessäure 237 (H 357, 358, 359;
 E I 146, 147).
 Dibrombenzoessäure-äthylester (H 359).
 — amid s. Dibrombenzamid.
 — chlorid s. Dibrombenzoylchlorid.
 — menthylester (H 357, 358, 359, 360).
 — methylester 237 (H 358, 359, 360).
 — nitril s. Dibrombenzonitril.
 Dibrom-benzoltetracarbonsäure 731.
 — benzonitril 237 (H 358, 359, 360; E I 146,
 147).
 — benzonorcaren carbonsäure (H 645).
 — benzoylazophenol (H 323).
 — benzoylchlorid 237, 238 (H 358, 359, 360;
 E I 146).
 — benzoyldihydromesobenzdianthron
 (E I 144).
 — benzoylhydrazin 237.
 Dibrombenzoyloxy-benzoylmercapto-
 dinaphthyläther 288.
 — butanon s. Dibrombenzoyloxyoxobutan.
 — diphenyl 106.
 — heptan 93.
 — inden 104.
 — naphthalin 105.
 — oxobutan (H 149).
 — toluol 98, 100.
 Dibrom-benzylamin s. Benzamidbromid.
 benzylbenzoat 128 (E I 80).
 — benzylidenbuttersäuremethylester 412.
 — benzylnitrobenzoat 267.
 — bicycloheptencarbonsäure (H 82).
 — bisbenzaminoäthan 170.
 — brencatechinmethylätherbenzoat 112.
 — camphancarbonsäure (E I 43).
 — camphersäure (H 760).
 — carboxybenzylidenfluoren 508; Äthylester
 508.

Dibrom-carboxyphenylpropionsäure 622 (H 873).

— cedrendicarbonssäurediäthylester 572.
— chinizarindibenzoat 143.

Dibromchinon- s. Dibrombenzochinon-.

Dibrom-chlorphenylbuttersäure (E I 212).

— chlorphenylpropionsäure 345 (E I 203).

— cuminsäure 360 (H 549).

— cyandibenzyl 473 (H 678).

— cyanhydrozimtsäureäthylester (H 873).

— cyanphenylpropionsäureäthylester (H 873).

Dibromcyclobutan-dicarbonssäure (H 725).

— tetracarbonssäuredibromessigsäurebrom-
malonsäureheptaäthylester (H 1011).

Dibrom-cycloheptadiencarbonssäure (H 81).

— cycloheptancarbonssäure (H 13).

— cycloheptandiessigsäurediäthylester 540.

— cycloheptanessigsäure 12.

— cycloheptencarbonssäure (H 45).

— cyclohexancarbonssäure 8 (H 10).

— cyclohexandicarbonssäure 522, 523 (H 731,
732, 733, 735, 736, 737).

— cyclohexandicarbonssäuredimethylester
(H 735, 736, 737).

— cyclohexandiessigsäurediäthylester 533.

— cyclohexencarbonssäure (H 42).

— cyclohexendicarbonssäure 557 (H 772, 773,
775).

— cyclohexendicarbonssäuredimethylester
(H 773, 774, 775).

— cyclohexylessigsäure 10 (H 15).

— cyclohexylessigsäureäthylester 10.

— cyclohexylpropionsäure 13.

— cyclopentancarbonssäure (H 7).

— cyclopentandicarbonssäure 518 (H 728).

— cyclopentandicarbonssäuredimethylester
518.

— cyclopentandiessigsäure 528.

— cyclopentandiolbinitrobenzoat (H 392).

— cyclopentylessigsäure (H 10).

— cyclopropandicarbonssäure (H 724).

— dekalinessigsäure 54.

— dekalinessigsäuremethylester 54.

— dibenzhydroxamsäure 236.

— dibenzofulvencarbonssäure 495.

— dibenzoyläthylendiamin (H 269).

Dibromdibenzoyloxy-anthrachinon 143.

— dibenzyl (H 136).

— dinaphthylsulfid 118.

— methylbenzol (H 133).

— naphthalin 119.

— xylol 115 (E I 80).

Dibrom-dibenzylcarbonssäure (H 679).

— dibenzyldicarbonssäurediäthylester 668.

— dibenzyldicarbonssäuredimethylester 668.

— dibenzyldicarbonssäurediphenylester 668.

— dichlorphenylacrylsäure (E I 243).

— dichlorphenylpropionsäure (E I 204).

— dicyanstilben (H 945; E I 411).

Dibromdihydro-abietinsäure 375; s. a. 71.

— camphencarbonssäure 50.

— campholytsäure 15.

Dibromdihydro-campholytsäureäthylester
15.

— camphylsäure 40 (H 62).

— chaulmoograsäureäthylester (H 40).

— infracampholensäure (H 29).

— isolauronolsäure (H 27).

— isolauronolsäureäthylester 14, 15 (H 27).

— isolauronolsäuremethylester (H 27).

Dibromdimethyl-äthoxymethylphenylbenzoyl-
oxydimethylbenzyläther (H 134).

— benzoessäure (H 537).

— benzoldiessigsäure 635.

— brommethylphenylbenzoyloxydimethyl-
benzyläther (H 134).

— cycloheptadiencarbonssäure (H 84; E I 46).

— cycloheptancarbonssäure (E I 15).

— cyclohexancarbonssäure 14 (H 25).

— cyclohexandicarbonssäuremethylester
(E I 322).

— hexahydrophthalsäuremethylester
(E I 322).

— hydratropasäure (H 562).

— hydrozimtsäure (H 562; E I 216).

— phenylbuttersäure (H 565).

— phenylpropionsäure (H 562; s. a. E I 216).

Dibrom-dinaphthyldicarbonssäure 697.

— dinitrohydrozimtsäure (H 524; E I 205).

— dinitrophenylbenzoat 98.

— dinitrophenylmalonsäurediäthylester
(H 855).

— dinitrophenylpropionsäure (H 524;
E I 205).

— diphenacetyläthylendiamin (H 440).

— diphensäure 658 (H 924; E I 401).

Dibromdiphenyl-butanetetracarbonssäuretetra-
äthylester 735.

— butylencarbonssäure (H 701, 702).

— butylencarbonssäuremethylester (H 702).

— carbonssäure 463 (H 670, 672).

— crotonsäure (H 701).

— dicarbonssäure 658 (H 924).

— essigsäure (E I 283).

— methancarbonssäure (E I 283).

— propionitril 473 (H 678).

— propionsäuremethylester (H 678).

— stillbendicarbonssäure (E I 423).

— valeriansäure (H 686).

Dibrom Eugenoldibromid, Benzoat (H 134).

Dibromfluorenessigsäure 488.

Dibromfluorenessigsäure-äthylester 488.

— benzylidenhydrazid 488.

— hydrazid 488.

— isopropylidenhydrazid 488.

— methylester 488.

Dibromfluorenpropionsäure 489.

Dibromfluorenyliden-essigsäure 495.

— essigsäureäthylester 495.

— essigsäuremethylester 495.

Dibrom-guajacolbenzoat 112.

— heptylbenzoat 93.

— hexahydrobenzoessäure 8 (H 10).

— hexahydroisophthalsäure 523 (H 733).

— hexahydrophthalsäure 522 (H 731, 732).

- Dibrom-hexahydroterephthalsäure (H 735, 736, 737).
 — hexahydroterephthalsäuredimethylester (H 735, 736).
 — hydratropasäure (H 526).
 — hydrindencarbonsäure (E I 257).
 — hydrindencarbonsäureäthylester 411.
 — hydrobenzoinidibenzoat 119.
 — hydrochinondibenzoat 114 (E I 73).
 — hydrozimtsäure 344, 345 (H 517; E I 202).
 Dibromhydrozimtsäure- s. a. Dibromphenylpropionsäure-.
 Dibrom-hydrozimtsäureamid (E I 203).
 — hydrozimtsäurecarbonsäure 622 (H 873).
 — isophthalsäure 610 (H 839).
 — isophthalsäuredimethylester 610.
 — isopropenylbenzoessäure (H 618).
 — isopropylbenzoessäure 360 (H 549).
 — isopropylcyclohexancarbonsäure (E I 15).
 — isopropylcyclohexancarbonsäure (E I 34).
 — isopropylphenyllessigsäure (H 561).
 — isopropylphenylpropionsäure (H 566).
 — kresolbenzoat 115.
 — kresolbenzoat 98, 100 (H 121; E I 67).
 — mesitylensäure (H 537).
 Dibrommethoxy-acetoxycyclopropylbenzol (H 143).
 — benzoyloxypropylbenzol (H 134).
 — benzoyloxytoluol 115.
 — benzoyloxytrimethylbenzol (H 134).
 Dibrommethylbenzamid 326, 333 (H 471, 500).
 Dibrommethylbenzoessäure 326, 333 (H 470, 471, 480, 500).
 Dibrommethylbenzoessäure-äthylester 334 (H 500).
 — amid s. Dibrommethylbenzamid.
 — chlorid 333 (H 500).
 — hydrazid 334.
 — isopropylidenhydrazid 334.
 — methylester 326, 333.
 — nitril s. Dibrommethylbenzonitril.
 — phenäthylidenhydrazid 334.
 Dibrommethyl-benzonitril 322, 333 (H 471, 500).
 — benzoylchlorid 333 (H 500).
 — chinol, Benzoat (H 150).
 — cyclohexadienolon, Benzoat (H 150).
 — cyclohexancarbonsäure (H 17, 20; E I 8, 9, 10).
 — cyclohexanessigsäure (H 23).
 — cyclohexancarbonsäure (H 49; E I 25).
 — cyclohexyllessigsäure (H 23).
 — cyclopentancarbonsäure (H 11).
 — cyclopropandicarbonsäure 517 (H 727).
 — cyclopropandicarbonsäurediäthylester 518 (H 728).
 — cyclopropandicarbonsäuredimethylester 518 (H 728).
 — cyclopropandicarbonsäuremethylester-äthylester 518.
 Dibrommethyl-hydrindencarbonsäure (H 628).
 — hydrindencarbonsäureäthylester 416.
 — hydrindencarbonsäuremethylester (H 628).
 — isopropylphenylbenzoat 103 (H 123).
 — phenylbenzoat 98, 100 (H 121; E I 67).
 Dibrom-naphthoesäure (H 663).
 — naphthylbenzoat 105.
 — naphthylpropionsäure (H 668).
 Dibromnitro-benzoessäure (H 408; E I 166).
 — carboxyphenylpropionsäure (H 873).
 — cuminsäure (H 550).
 — cyandibenzyl 473 (H 679, 680).
 — dibenzoyloxydimethyl-diisopropyltriphenylmethan 120.
 — dicyandibenzyl (H 933).
 Dibromnitrohydrozimtsäure 347 (H 523, 524; E I 204, 205).
 Dibromnitrohydrozimtsäure-äthylester 347 (H 524).
 — carbonsäure (H 873).
 — methylester 347.
 — methylester (H 523; E I 205).
 Dibromnitro-indenon (E I 251).
 — isopropenylbenzoessäure (H 619).
 — isopropylbenzoessäure (H 550).
 — isopropylphenylpropionsäure (H 567).
 — phenylacrylsäure (H 608; E I 250, 251).
 — phenylacrylsäureäthylester (H 608; E I 251).
 — phenylbutadiencarbonsäure (H 642).
 — phenylisobornsteinsäure (H 872).
 — phenylpropionsäure 347 (H 523, 524; E I 204, 205).
 — phenylvaleriansäure (H 557).
 Dibromnitrosobenzoessäure 242.
 Dibromnitro-terephthalsäure (H 853).
 — zimtsäure (H 608; E I 250, 251).
 — zimtsäureäthylester (H 608; E I 251).
 — zimtsäuremethylester (E I 250, 251).
 Dibrom-norcarencarbonsäure (H 82).
 — oktahydrozimtsäure 13.
 Dibromphenylacrylsäure 401 (H 601; E I 242).
 Dibromphenylacrylsäure- s. Dibromzimtsäure-.
 Dibromphenyl-äthylcyclopropan-carbonsäure (H 630).
 — amylencarbonsäuremethylester (E I 263).
 — benzoat 97 (H 118; E I 66).
 — butandicarbonsäure (H 885).
 — butencarbonsäuremethylester 412.
 — butendicarbonsäuredimethylester 645 (H 905).
 — buttersäure (H 540, 541; E I 211).
 — buttersäureamid (E I 211).
 — buttersäuremethylester (H 541).
 — butylencarbonsäuremethylester s. 412.
 — butylencarbonsäuredimethylester 645 (H 905).
 — capronsäure (H 565).
 — cyanbutylencarbonsäure (H 906).
 — cyanbutylencarbonsäureäthylester (H 906).
 — dicyanbutylen (H 906).
 Dibromphenylendiessigsäure-diäthylester 623.
 — dinitril 623.

- Dibromphenyl-essigsäure (H 454).
 — glutarsäure 629 (H 879).
 — glutarsäurediäthylester 629.
 — glutarsäuredimethylester 629.
 — isobernsteinsäure (H 870).
 — isobuttersäure 358 (H 543).
 — isovaleriansäure (H 559).
 — nitrophenylbutylencarbonsäure (H 702).
 — nitrophenylbutylencarbonsäuremethylester (H 702).
 — nitrophenylbutylencarbonsäurenitril (H 702).
 — nitrophenylpropionitril (H 679).
 — pentencarbonsäureäthylester s. Dibromphenylamylencarbonsäureäthylester.
 Dibromphenylpropionsäure 344, 345 (H 517, 518, 520, 526; E I 202, 203).
 Dibromphenylpropionsäure-äthylester 345 (H 518, 519, 520; E I 202).
 — amid 345 (H 519; E I 203).
 — bornylester 345 (E I 202).
 — bromisovalerylamid (E I 203).
 — diäthylamid (H 519).
 — dibrompropylester (E I 202).
 — fenchylester (E I 202).
 — isobornylester (E I 202).
 — isobutylester (H 519).
 — isovalerylamid (E I 203).
 — menthylester 345 (H 519).
 — methylamid (H 519).
 — methylester 344 (H 517, 518, 520; E I 202).
 — naphthylester (H 519).
 — nitril (H 519).
 — phenylester (H 519).
 — propylester (H 519).
 — trichlorbutylester (E I 202).
 Dibromphenylpropionyl-aminocrotonsäure-äthylester (E I 203).
 — aminoessigsäure (H 519).
 — chlorid (E I 203).
 — chloridoximäthyläther (H 520).
 — glycin (H 519).
 — iminobuttersäureäthylester (E I 203).
 — urethan (H 519).
 Dibrom-phenylvaleriansäure (H 556, 557).
 — phthalamidsäure 605.
 — phthalsäure (H 821, 822; E I 366, 367).
 — phthalsäureäthylester (H 822).
 — phthalsäureamid 605.
 — phthalsäurediäthylester (H 822).
 — phthalsäuredimethylester (H 822).
 Dibrompropyl-benzamid 166 (H 203).
 — benzoat 90.
 — benzoessäure 359.
 — hippuramid (H 236).
 — thiobenzamid (H 425).
 Dibrom-pyrogalloldimethylätherbenzoat 123.
 — pyromellitsäure 731.
 — saligenindibenzoat (H 133).
 — stilbendicarbonsäuredinitril (H 945; E I 411).
 Dibrom-styrylpropionsäuremethylester 412 (vgl. H 621).
 — terephthalsäure 614 (H 849).
 — terephthalsäurediäthylester 614 (H 850).
 — terephthalsäurediamid (H 850).
 — terephthalsäuredichlorid (H 850).
 — tetrabenzoyloxydiphenyl (H 144).
 — tetrahydroabietinsäure 71.
 — tetrahydrocamphylsäure 15 (H 27).
 — tetrahydronaphthoesäure (H 626, 627; E I 262).
 — tetrahydrophthalsäure 557 (H 772).
 — thymolbenzoat 103 (H 123).
 — toluchinol, Benzoat (H 150).
 Dibromtoluylsäure 326, 333 (H 470, 471, 480, 500; s. a. H 454).
 Dibromtoluylsäure- s. Dibrommethylbenzoessäure-.
 Dibrom-tolylpropionsäure (H 544, 545).
 — tolylpropionsäureäthylester (H 546).
 — tolylpropionsäurebornylester (E I 213).
 — tribenzoyloxydiphenylmethan 124.
 Dibromtrimethyl-bicycloheptancarbonsäure 50 (E I 43).
 — cyclohexancarbonsäure (H 31).
 — cyclopentancarbonsäure 14, 15 (H 27, 29).
 — cyclopentancarbonsäureäthylester 14, 15 (H 27, 29).
 — cyclopentancarbonsäureamid (H 29).
 — cyclopentancarbonsäuremethylester (H 27).
 — cyclopentanessigsäure (H 34).
 — cyclopentencarbonsäure 40.
 — cyclopentylessigsäure (H 34).
 — phenylessigsäure 368.
 Dibrom-truxillsäure (H 955, 957).
 — xyloldiessigsäure 635.
 — xylylsäure (H 537).
 — zimtsäure 401 (H 601, 602; E I 242, 243).
 — zimtsäureäthylester 401 (H 602).
 — zimtsäurebornylester (E I 243).
 — zimtsäuremethylester 401.
 — zimtsäurenitril (E I 243).
 Dibutylphthalat 586.
 Dicamphandisäure (H 790).
 Dicamphylsäure (H 912).
 Dicarbäthoxyphthalamid 602.
 Dicarbamylnorpinsäure 726.
 Dicarbomethoxyprotocatechualkohol, Nitrobenzoat 267.
 Dicarbonsäuren, isocyclische 512 (H 721; E I 314).
 Dicarboxy-benzimidsäureanhydrid (H 835).
 — caronsäuretetraäthylester (H 992).
 — cyclopentenylmalonsäuretetraäthylester 727.
 — cyclopentylidenmalonsäuretetraäthylester 727.
 — dihydrophthalsäure 730.
 — diphenylessigsäure (H 986).
 — methylphenylpentantetracarbonsäurehexamethylester (H 1010).

- Dicarboxy-methylphenylpentantetracarbonsäurepentamethylester (H 1010).
 — phenylessigsäure 713 (H 980).
 — phenylisobuttersäure (H 983).
 — phenylpropionsäure (H 981).
 — tetrahydrophthalsäuretetraäthylester 727.
 Dichaulmoogroylhydrazin 60.
 Dichlor-acethydroxamsäurebenzoat (E I 126).
 — acetylbenzoylhydrazindichlorid 219.
 — acetylbenzoylhydroxylamin (E I 126).
 — äthylbenzoesäure (H 529).
 — anthracencarbonsäure (E I 304).
 — anthracencarbonsäurenitril 494.
 — benzalpropionsäure (H 613, 614).
 — benzamid 195 (H 343, 344; E I 141).
 — benzaminoessigsäure (H 344).
 — benzhydrylnaphthalincarbonsäure (E I 313).
 Dichlorbenzoesäure 228, 229 (H 342, 343, 344; E I 141).
 Dichlorbenzoesäure-äthylester 228, 229 (H 343, 344; E I 141).
 — amid s. Dichlorbenzamid.
 — chlorid 229 (H 342, 343, 344).
 — dichlornaphthylester (H 343).
 — menthylester (H 342, 343, 344).
 — methylester (E I 141).
 — nitril s. Dichlorbenzonitril.
 Dichlor-benzoltricarbonsäure (H 977).
 — benzonitril 229 (H 342, 343, 344, 345; E I 141).
 — benzoylchlorid 229 (H 342, 343, 344).
 — benzoylglycin (H 344).
 — benzoyloxynaphthochinon 139.
 — benzoyloxytoluol 98 (H 120; E I 67).
 — benzoyloxyxylol 102.
 Dichlor-benzylamin s. Benzamidchlorid.
 — benzylicyanid 309 (H 450).
 — benzyldienpropionsäure (H 613, 614).
 — bicyclobutandicarbonsäurebischlormalonsäurehexaäthylester 740 (E I 442).
 — bisbromphenylazimethylen (H 355).
 — bischlormercaptodibenzyldisulfid 293.
 — bischlörphenylazimethylen (H 342).
 — bisdichlorphenylcyclobutandicarbonsäure (H 955, 957).
 — bisnitrobenzoyläthylendiamin (H 384, 396).
 — bisnitrophenylazimethylen (H 400).
 — brencatechindibenzoat (E I 72).
 — brencatechinmethylätherbenzoat (H 131).
 Dichlorbrom-benzoesäure (H 357).
 — benzoyloxytoluol 98.
 — kresolbenzoat 98.
 — methylphenylbenzoat 98.
 — phthalsäure (H 821).
 — pyrogalloldimethylätherbenzoat 123.
 — vinylbenzoesäure (H 611).
 Dichlor-carboxyphenylessigsäure (H 860).
 — cuminsäure (H 549).
 — cyananthracen 494.
 — cyandibenzyl (H 678).
 — cyclobutandicarbonsäurebisdichloressigsäuretetraäthylester (H 993).
 Dichlor-cyclobutantetracarbonsäuredichlor-essigsäurechlormalonsäureheptaäthylester (H 1011).
 — cyclohexadiendicarbonsäure (H 785).
 — cyclohexylessigsäure 10.
 — diäthoxybenzochinonbisäthylacetal, Dibenzoat (H 159).
 — diäthoxydibenzoyloxybenzol (H 144).
 — dibenzhydroxamsäure (H 341).
 — dibenzoyläthylendiamin (H 268).
 — dibenzoyloxymethylisopropylbenzol (H 134).
 — dibenzoyloxytetrahydronaphthalin (vgl. H 135).
 — dibenzoylperoxyd 227.
 — dibenzoyltrimethylendiamin (H 268).
 — dibenzylmalonsäurediäthylester 669.
 — dibromhydrozimtsäure (E I 204).
 — dibromphthalsäure (H 822).
 — dibromzimtsäure (E I 243).
 — dichlorvinylphenylessigsäure (H 619).
 — dichlorvinyltoluylsäure (H 619).
 — dicyandiphenyl (H 928).
 — dihydroabietinsäure 71.
 — dihydroterephthalsäure (H 785).
 — dimethoxybenzochinonbismethylacetal, Dibenzoat (H 158).
 — dimethylbenzoesäure (E I 209).
 — dimethylphenylpropionsäure 367.
 — dimethylphenylpropionsäureäthylester 367.
 — dinaphthylazimethylen (H 650).
 — dinaphthyldicarbonsäure 697.
 Dichlordinitro-benzoesäure 284 (E I 167).
 — naphthoesäure (H 666).
 — phenylessigsäure 315 (H 459).
 — phenylessigsäuremethylester 315.
 — phenylmalonsäurediäthylester (H 855).
 — phenylmalonsäuredimethylester 617.
 — phenylpropionsäuremethylester (E I 205).
 — toluylsäure vgl. 315 (H 459).
 Dichlor-dioxynaphthalintetrahydrid, Dibenzoat (H 135).
 — diphenacetyläthylendiamin (H 440).
 — diphensäure 658.
 — diphensäurediäthylester 658.
 — diphensäuredimethylester 658.
 Dicklordiphenyl-azimethylen 219 (H 330; E I 135).
 — crotonsäure (H 701).
 — dicarbonsäure 658, 664 (H 927, 928).
 — dicarbonsäuredimethylester 658, 664 (H 927).
 — methandicarbonsäure 666.
 — methandicarbonsäuredichlorid (E I 402).
 — methandicarbonsäuredimethylester (E I 402).
 — propionitril (H 678).
 Dichlor-fluorencarbonsäureäthylester (H 690).
 — fluorencarbonsäurechlorid (H 690).
 — glyoxim, Dibenzoat (E I 126).
 — guajacolbenzoat (E I 131).
 — hemimellitsäure (H 977).
 — hexahydrophthalsäure 522.

- Dichlor-hippursäure (H 344).
 — homophthalsäure (H 860).
 — hydratropasäureäthylester (E I 207).
 — hydratropasäurechlorid 349 (E I 207).
 — hydratropasäuremethylester (E I 207).
 Dichlorhydrin- s. a. Glycerindichlorhydrin-.
 Dichlorhydrindinitrobenzoat 280.
 Dichlor-hydrochinondibenzoat (H 132).
 — hydrozimsäure 342 (H 514; E I 200).
 — hydrozimsäurechlorid 342.
 — isocampholsäureäthylamid 19.
 — isocampholsäureäthylimidchlorid 19.
 — isophthalsäure 610 (H 838).
 — isophthalsäuredichlorid (E I 372).
 — isophthalsäuredimethylester 610.
 — isopropylbenzoesäure (H 549).
 — kresolbenzoat 98 (H 120; E I 67).
 — malonsäurediphenyllessigsäureanhydrid (E I 281).
 Dichlormethyl-atropasäure 411.
 — benzamid 321.
 — benzoessäure 321, 325, 332 (H 469, 479, 498, 507).
 — benzoessäureäthylester 321, 325, 332.
 — benzoessäuremethylester (E I 195).
 — benzonitril 332 (H 469, 479, 499; E I 195).
 — benzoylchlorid 321, 325, 332 (E I 195).
 — benzylmalonsäurediäthylester (H 881).
 Dichlormethylenbenzamid (H 222; E I 107).
 Dichlormethyl-phenylbenzoat 98 (H 120; E I 67).
 — trichlormethylbenzoylchlorid 351.
 Dichlor-naphthalid 652.
 — naphthoesäure (H 651, 662).
 Dichlornitro-benzoessäure 276 (H 404, 405).
 — benzolcyanid 314.
 — cyandibenzyl (E I 285, 286).
 — dibenzylcarbonsäureäthylester (E I 286).
 — hydrozimsäure (E I 204).
 — methylbenzoesäure (H 473).
 — methylcyandibenzyl (E I 289).
 — naphthoesäure (H 654).
 — phenylbenzoat 98.
 — phenyllessigsäure 314.
 — phenyllessigsäurenitril 314.
 — phenylpropionsäure (E I 204).
 — phthalsäure (H 831).
 — terephthalsäure (H 852).
 — toluylsäure (H 473).
 Dichlorperylentetracarbonsäure 736.
 Dichlorphenyl-acetamid 309 (H 450).
 — acetonitril 309 (H 450).
 — acrylsäure 397 (H 597; E I 239, 240).
 — benzoat 96 (H 117).
 — buttersäure 354, 355.
 — buttersäureäthylamid 354.
 — buttersäureäthylimidchlorid 355.
 — buttersäurechlorid 355.
 — essigsäure (H 450).
 — essigsäureäthylester 308 (H 450).
 — essigsäureamid 309 (H 450).
 — essigsäurenitril 309 (H 450).
 — nitrobenzoat 249.
 Dichlorphenyl-propionsäure (E I 267).
 — propionsäure 342 (H 513, 514; E I 200).
 — propionsäureäthylester (H 514; E I 200, 207).
 — propionsäurechlorid 349 (H 514; E I 200, 207).
 — propionsäuremethylester (H 514, 515; E I 207).
 — valeriansäureäthylamid 361.
 — valeriansäureäthylimidchlorid 361.
 — vinyllessigsäure (H 613, 614).
 Dichlorphthalsäure 603, 604 (H 817, 818; E I 366).
 Dichlorphthalsäure-äthylester (H 818).
 — äthylesterdiäthylaminoäthylester 603.
 — bisnitrobenzylester (E I 366).
 — diäthylester (H 817, 818, 819).
 — dichlorid (H 818).
 Dichlor-propylbenzamid 166.
 — pyrogalloldimethylätherbenzoat 123.
 — pyrogalloltribenzoat (H 142).
 — resorcindibenzoat (H 132).
 — stilbendicarbonsäuredimethylester 677.
 — stilbendioldibenzoat 120.
 — terephthalsäure 614 (H 847).
 — terephthalsäurediamid (H 848).
 — terephthalsäuredichlorid (H 848).
 — terephthalsäuredimethylester (H 848).
 — tetrabenzoyloxyperipyren 126.
 — tetrahydroabietinsäure 71.
 — thymohydrochinondibenzoat (H 134).
 — tolunitril 332 (H 469, 479, 499; E I 195).
 Dichlortoluylsäure 321, 325, 332 (H 469, 479, 498, 507; s. a. H 450).
 Dichlortoluylsäure- s. a. Dichlorbenzoessäure-.
 Dichlortoluylsäure-chlorid 321, 325, 332 (E I 195).
 — methylester (E I 195).
 Dichlor-tolylacrylsäure 411.
 — tolylisobuttersäure 365.
 — tolylpropionsäure (E I 213).
 — tolylpropionsäureäthylester (E I 214).
 — tribromphenylbenzoat 97.
 — trichlorvinylphenyllessigsäure (H 619).
 — trichlorvinyltoluylsäure (H 619).
 — trimethylecyclohexandiolon, Benzoat (H 154).
 — trinitrophenyllessigsäureäthylester (H 460).
 — triphenylmethancarbonsäure (H 714).
 — triphenylpropionamid 504.
 — truxillsäure (H 955).
 — vinylbenzoesäure (H 611).
 — vinylphenyldichloressigsäure (H 619).
 — xylenolbenzoat 102.
 — zimsäure 397 (H 597; E I 239, 240).
 — zimsäurechlorid (E I 240).
 — zimsäuremethylester 397 (H 597).
 Dicinnamalbernsteinsäure (H 966).
 Dicinnamoyl-disulfid (H 609).
 — harnstoff (E I 234).
 — hydrazin (E I 235).
 — hydroxylamin 392 (H 590).

- Dicinnamoyl-oxydiphenylhexadien 389.
— oxytoluol 389 (H 586).
— peroxyd 390.
— weinsäure (E I 232).
Dicumenylhydrazidin (H 549).
Dicuminalbernsteinsäure (H 961).
Dicuminoylperoxyd (H 547).
Dicuminylnbernsteinsäure (H 943).
Dicyan-benzol 602, 613 (H 815, 836, 846; E I 376).
— bernsteinsäurediäthylester 738 Anm.
Dicyanyclobutandicarbonsäure-diessigsäure=tetraäthylester (E I 442).
— dipropionsäuretetraäthylester 739.
Dicyanyclohexylessigsäure 705.
Dicyanyclopropan-carbonsäurecyclohexan=spiran 710.
— carbonsäurecyclopentanspiran 709.
— tetracarbonsäuretetraäthylester (H 1006).
Dicyan-diamidessigsäure, Tribenzoylderivat 178.
— dibenzyl 666, 667, 668 (H 930, 931, 932, 933, 934; E I 404, 405).
— dicyclohexyl 571.
— difluorenyl (E I 424).
— dinaphthyl (E I 421).
— diphenyl 657, 665 (H 926, 928).
— diphenylmethan (H 929).
— hydrozimsäureäthylester 714 (H 981).
— hydrozimsäuremethylester 714.
— mesitylen 632.
— naphthalin 651 (H 917, 918, 921; E I 400).
— norpinsäure 726.
— norpinsäuredimethylester 726.
Dicyanpentamethylenecyclopropan-carbonsäure 710.
— carbonsäureamid 710.
Dicyan-perylen 698 (E I 422).
— pyren (H 965).
— stilben 675, 676 (H 944, 946).
— tetramethylenecyclopropancarbondsäure 709.
— tetramethylenecyclopropancarbondsäureamid 709.
— toluol 619 (H 863; E I 380).
— xylol 626, 627.
— xylylenbromid 627.
— xylylendibromid 627.
Dicyclobutanspirandicarbonsäure 562 (H 777; E I 343).
Dicycloheptylbiscyanessigsäurediäthylester 729.
Dicyclohexenyl-cyanessigsäuremethylester (H 891).
— malonsäuremethylesternitril (H 891).
Dicyclohexyl-äthylmalonsäurediäthylester 573.
— biscyanessigsäurediäthylester 729.
— butancarbondsäure 58.
— butandicarbonsäurediäthylester 573.
— buttersäure 57.
Dicyclohexyl-carbonsäure 55.
— dicarbonsäuredinitril 571.
— dicarbonsäurenitril 570.
— essigsäure 56.
— essigsäureamid 56.
— heptancarbondsäure 62.
— heptandicarbonsäurediäthylester 575.
— hexancarbondsäure 62.
— hexandicarbonsäurediäthylester 574.
— methancarbondsäure 56.
— pentancarbondsäure 61.
— pentandicarbonsäurediäthylester 574.
— propancarbondsäure 57.
— propandicarbonsäurediäthylester 573.
Dicyclopentadien-dicarbonsäure 646 (H 909; E I 394).
— dicarbonsäuredimethylestertetrabromid (H 789).
Dicyclopentenyl-essigsäure 371.
— malonsäure 636.
— malonsäurediäthylester 636.
Dicyclopentylbiscyanessigsäurediäthylester 729.
Dicyclopropyl-hexacarbondsäure 739, 740.
— hexacarbondsäurehexaäthylester 740.
— hexacarbondsäurehexamethylester 740.
— tetracarbondsäure 728.
Didihydrochaulmoogrin 28.
Didurochinon, Benzoat (H 160).
Dielsäure vgl. 638.
Difluorbenzoesäure (H 324).
Difluorenyldicarbonsäure 700.
Difluorenyldicarbonsäure-diäthylester (H 970; E I 424).
— dichlorid (E I 424).
— dimethylester 700 (E I 424).
— dinitril (E I 424).
Digitalonsäure 887.
Diheptadecylcarbinolbenzoat 93.
Dihippenylharnstoff (H 209; E I 100).
Dihippuryl-cystin (E I 110).
— cystinbisbenzaldehydazid (E I 111).
— cystinbisisopropylidenhydrazid (E I 111).
— cystindiazid (E I 111).
— cystindihydrazid (E I 111).
— cystindimethylester (E I 111).
— hydrazin (H 247).
— hydrochinon (H 235).
— resorcin (H 235).
Dihydro- s. a. Hydro-.
Dihydro-abietinsäure 374.
— abietinsäurediozonid 374.
— abietinsäuremethylester 374.
— anthracencarbondsäure 487 (H 699; E I 298).
— anthracencarbondsäuremethylester 487.
— anthracendicarbonsäure 677 (E I 412).
— anthracendicarbonsäuredimethylester 678.
— benzalcampholsäure (E I 264).
— benzoessäure (E I 81).
— benzoessäureäthylester 62.
— benzoessäuredibromid (H 42).
— bicycloeksantalsäure (H 78).

- Dihydro-camphencarbonsäure 50.
 — camphocensäure (H 26; E I 13).
 Dihydrocampholensäure 16, 17 (H 33, 34; E I 18).
 Dihydrocampholensäure-äthylester (H 33; E I 18).
 — amid (H 33, 34; E I 18).
 — chlorid 17.
 — nitril 17 (H 33, 34; E I 18).
 Dihydrocampholytsäure 15 (H 26, 28; E I 14).
 Dihydrochaulmoograsäure 28 (H 40).
 Dihydrochaulmoograsäure-äthylester (H 40).
 — amid 29.
 — methylester 28 (H 40).
 Dihydro-chaulmoogrobisidihydrohydncarpin 28.
 — cholesterin, Dicarbonsäure $C_{26}H_{44}O_4$ aus — vgl. 580.
 — cholesterinbenzoat vgl. 103.
 — cholesterincinnamat vgl. 388.
 — chrysanthemumsäure 20.
 — chrysanthemumsäureamid 20.
 — chrysanthemumsäurechlorid 20.
 — cinnamylidenmalonsäure 644 (H 905).
 — cuminsäure (H 84, 85; E I 47).
 — cuminuroflavindianilid (H 548).
 — dextropimarsäure 375.
 Dihydro-Dielssäure vgl. 580.
 — fencholenalkohol, saurer Phthalsäureester (H 800).
 — fencholensäure (H 31, 32; E I 15, 16).
 Dihydrofencholensäure- s. Fencholsäure-.
 Dihydro-hippuroflavinbismethylanilid (H 233).
 — hippuroflavindiamid (H 232).
 — hippuroflavindianilid (H 232).
 — hippuroflavinditoluid (H 233).
 — homoeugenolbenzoat 116.
 — hydncarpobisidihydrochaulmoogrin 29.
 — hydncarpussäure 26.
 — hydncarpussäureamid 26.
 — hydncarpussäuremethylester 26.
 — isocarvoncampher, Benzoat des Oxims (E I 124).
 — isodextropimarsäure 375 Anm. 2.
 — isolauronolsäure (H 26, 27).
 — isophthalsäure (H 784).
 — lävopimarsäure 375.
 — lävopimarsäuremethylester 375.
 — lauronolsäure (E I 13).
 — myrtensäure (H 74).
 Dihydronaphthalin-carbonsäure 442, 443 (H 642, 643; E I 270).
 — dicarbonsäure 650 (H 914).
 — dicarbonsäureäthylester 650.
 — dicarbonsäurediäthylester 650.
 — dicarbonsäuredimethylester 650.
 — essigsäure 444.
 Dihydro-naphthalsäure (H 914).
 — naphthoesäure 442, 443 (H 642, 643; E I 270).
 — naphthoesäure, Dibromid (H 626, 627; E I 262).
 Dihydronaphthoesäure-äthylester 442, 443 (H 642; E I 270).
 — amid 442, 443, 444 (E I 270).
 — chlorid 442, 443, 444.
 — menthylester (H 642, 643; E I 270).
 Dihydro-naphthyllessigsäure 444.
 — naphthyllessigsäureäthylester 445.
 — naphthylmethylenbenzoesäure 497.
 — oxanthranol, Dibenzoat (H 138).
 — perillasäure (E I 34).
 — perillasäuredibromid (E I 15).
 — phenanthrencarbonsäure 487.
 — phthalsäure 575, 576 (H 781, 782, 783).
 — phthalsäurediäthylester 576.
 — phthalsäuredichlorid 576.
 — phthalsäuredimethylester (H 783).
 — phthalylchlorid 576.
 — picencarbonsäure (H 721).
 — pulegensäure 16 (E I 17).
 — pulegensäure, Derivate (E I 17).
 — pyrethronsäure 20.
 — sandaracopimarsäure 376.
 — santinsäure (H 646).
 — shogaolbenzoat 138.
 — shogaolbenzoatsemicarbazon 138.
 Dihydroterephthalsäure (H 784, 785, 786, 787; E I 348, 349).
 Dihydroterephthalsäure-äthylester (H 785).
 — dibromid (H 773).
 — dimenthylester (E I 348).
 — dimethylester (H 784, 785, 787; E I 348).
 — diphenylester (H 785, 787).
 — methylester (H 785).
 Dihydro-terpineolbenzoat 95.
 — teresantsäure (H 74; E I 38).
 — toluetroflavindianilid (H 488).
 — toluetroflavintoluid (H 488).
 — toluylsäure 63 (E I 45).
 — toluylsäureamid (H 82).
 — tolylessigsäure (H 82; E I 45).
 — uvitinsäure (H 787).
 — verbenol, saurer Phthalsäureester (E I 360).
 — xylolsäure (H 82).
 Diimino-dibenzylsulfid 292.
 — dicarboxydibenzylsulfid (H 832, 841).
 Diindenobenzolcarbonsäure (E I 312).
 Diisoamyl-benzoyloxypropylamin (H 175).
 — isovalerylphloroglucintribenzoat 142.
 — phthalat 587.
 Diisobutyl-aminobenzaminopentan (E I 118).
 — benzoylharnstoff (H 216).
 — benzoylhydroxylamin 201.
 — benzoylpentamethylendiamin (E I 118).
 — benzoylthioharnstoff (H 219).
 — cyclopropencarbonsäuremethylester (H 78).
 — dibenzoylhydrazin 218.
 — oxybisbenzaminooctan 170.
 — phenyllessigsäure (E I 224).
 — phthalamidsäure (H 810).
 — phthalat 587.
 Diisonaphtholsulfid, Dibenzoat 118.
 Diisopropyl-benzoylhydrazin 214.
 — naphthalindicarbonsäure 655.

Diisopropyl-naphthylbenzoat 105.

Dijod-benzoessäure 241 (H 367; E I 149).

— benzoïnbenzoat (E I 82).

— benzylamin s. Benzamidjodid.

— cinnamoylglycinäthylester (E I 245).

— cinnamoylharnstoff (E I 245).

— dijudosoterephthalsäure (H 851).

— diphensäure (H 924).

— isophthalsäure (H 839).

— nitrozimtsäureäthylester (E I 251).

— phenylacrylsäure (H 603; E I 245).

— phenyläthylamin (H 440).

— phenylbenzoat 97 (H 118; E I 67).

— phenylbuttersäure (E I 211).

— phthalsäure (H 823; E I 367).

— resorcindibenzoat 113.

Dijodzimtsäure (H 603; E I 245).

Dijodzimtsäure-äthylester (E I 245).

— amid (E I 245).

— chlorid (E I 245).

— methylester (H 603).

— ureid (E I 245).

Dikresoldibenzoat 119.

Dimercapto-kresoltribenzoat 288.

— naphthalin, Dibenzoat (H 423).

— phenolttribenzoat 288.

Dimethoxy-äthoxybenzoyloxyallylbenzol 125.

— äthoxybenzoyloxypropenylbenzol 125.

— benzochinonoximbenzoat (H 297).

Dimethoxybenzoyloxy-anthrachinon 145, 146.

— benzaldehyd 141.

— benzophenon 142 (H 159; E I 85).

— chalkon 142.

— dibenzoylbenzol (E I 86).

— hydrochalkon 142.

— hydrochalkonoxim 142.

— hydrochalkonoximacetat 142.

— methylbenzol (H 142).

— phenanthren (H 143).

— phenanthrenchinon (H 161).

— phenylpropiphenon 142.

— propan 122.

— propiophenon (E I 85).

— propylbenzol (H 143).

— toluol (H 142).

Dimethoxy-benzoylsalicylidenacetophenon 142.

— benzylbenzoat (E I 77).

— benzylidenbenzhydrazid s. Veratrylidenbenzhydrazid.

— benzoyloxybenzoyloxyacetophenon 144.

— bischlorphenylazimethylen (H 342).

— chinonoximbenzoat (H 297).

Dimethoxydibenzoyloxy-benzol (H 144).

— dibenzylidenacetone 146.

— diphenyl 125.

— phenanthren 125.

— phenanthrenchinon 146.

Dimethylacetyl-benzamidoxim (H 533).

— valeriansäure (E I 34).

Dimethyläthyl-benzamidoxim (H 533).

— benzoessäure (H 562).

Dimethyläthyl-benzolcarbonsäure (H 562).

— benzoyloxy-methylbutylammonium=hydroxyd (H 175).

— carbinolbenzoat 92.

— cyclopentandicarbonsäure (E I 340).

— cyclopentendicarbonsäure (E I 348).

Dimethyläthylenglykoldibenzoat (E I 71).

Dimethyläthyl-hydrozimtsäure 372.

— hydrozimtsäureamid 372.

— phenoxybenzoyloxypropylammonium=hydroxyd (E I 93).

— phenylglutarsäure 637.

— phenylthioacetamid 360.

Dimethylallyl-bisnitrobenzoylguanidin 252.

— dibenzoylguanidin 173.

— nitrobenzamid 252.

Dimethylaminoäthyl-benzoat 151 (H 173; E I 90).

— benzoyloxy-methylbutyläther 110.

— cinnamoyloxy-methylbutyläther 389.

— glykolbenzoat 109.

— glykolcinnamat 389.

— isoamylcarbinolbenzoat (E I 92).

— nitrobenzoyloxy-methylbutyläther 251.

Dimethylaminobenzaminopentan (E I 118).

Dimethylaminobenzoyloxy- s. a. Benzoyloxy=dimethylamino-.

Dimethylaminobenzoyloxy-dimethylbutter=säureäthylester 156.

— methylbutan 153 (H 175; E I 91).

— methylbuttersäureäthylester 156.

— methylbutyronitril 156.

Dimethylamino-butanolbenzoat 153 (E I 91).

— butylbenzoat 153 (E I 91).

— dimethylhexanol, Zimtsäureester (H 587; E I 233).

— hexanol, Zimtsäureester (E I 233).

— isohexylnitrobenzoat 269.

— isopropylnitrobenzoat 269.

Dimethylaminomethyl-butanol, saures

Phthalat 599.

— butanolbenzoat 153, 154 (H 175; E I 91).

— butanolhexahydrobenzoat 7.

— butanol-naphthoat 454.

— butanol-nitrobenzoat 269.

— butanolphenylacetat 300.

— diäthylcarbinolbenzoat (H 176; E I 92).

Dimethylamino-nitrobenzaminovaleriansäure=hydroxymethylat (E I 156).

— pentanolbenzoat 153 (E I 91).

— phenacetoxymethylbutan 300.

— propylbenzoat 152 (E I 91).

— propylenglykoldibenzoat (H 176).

— triäthylenalkohol, Benzoat 108; Nitrobenzoat 250.

— trichlorbenzoyloxyäthoxymethylbutan 127.

— trimethylcarbinol, Benzoat (H 175; E I 91); Zimtsäureester (H 586; E I 232).

Dimethyl-atropasäure (H 624, 625; E I 260).

— atropasäuredibromid (H 562).

— benzal-malonsäurenitril (H 908).

— benzamid 165, 350 (H 201, 532, 535, 536; E I 97, 209).

- Dimethyl-benzamidchlorid (H 270).
 — benzamidin 200.
 — benzamidoxim (H 533).
 — benzamidoximacetat (H 533).
 — benzamidoximäthyläther (H 533).
 — benzamidoximbenzoat (H 533).
 — benzamidoximcarbonsäureäthylester (H 533).
 — benzaminoäthylcarbinol 168.
 — benzhydrylicsäure 479 (H 687).
 — benzhydrylicsäureamid 479.
 Dimethylbenzoesäure 350, 353, 354 (H 531, 534, 535, 536; E I 209, 210).
 Dimethylbenzoesäure-äthylester 353 (H 536).
 — amid 354 (H 532, 535, 536; E I 209).
 — chlorid 350 (H 532, 535, 536; E I 210).
 — methylester 350.
 — nitril (H 531, 533, 535, 536; E I 209).
 Dimethyl-benzoinbenzoat (H 153).
 — benzolcarbonsäure 350, 353, 354 (H 531, 534, 535, 536; E I 209, 210).
 — benzoldicarbonsäure 625, 626, 627 (H 876, 877; E I 384).
 — benzonitril 350 (H 531, 533, 535, 536; E I 209).
 Dimethylbenzoyl-benzamidin (H 285).
 — benzamidoxim (H 533).
 — chlorid 350 (H 532, 535, 536; E I 210).
 — leucinol 168.
 — nitrobenzamidoxim 255.
 Dimethylbenzoyloxy-äthylamin 151 (H 173; E I 90).
 — äthylisoamylammoniumhydroxyd 151.
 — amylamin 153 (E I 91).
 — butylamin 153 (E I 91).
 — dimethylbutylamin (H 176; E I 92).
 — isobutylamin (H 175; E I 91).
 — methylamylamin (H 176; E I 92).
 — methylbutylamin 153, 154 (H 175; E I 91).
 — methylenecyclohexanon 131.
 — methylenecyclohexanonsemicarbazone 131.
 — propylamin 152 (H 174, E I 91).
 Dimethyl-benzoylpentamethylendiamin (E I 118).
 — benzoylphloroglucinaldehyd 141.
 — benzureidoxim (H 533).
 — benzylacetamid 364 (H 559; E I 217).
 — benzylacetylchlorid 364 (E I 217).
 — benzylbenzoesäure (H 685, 686).
 — benzylbernsteinsäure 636 (H 889).
 — benzylessigsäure (H 559; E I 217).
 — benzylidenmalonsäurenitril (H 908).
 — benzylvinylessigsäure und Derivate (H 630).
 Dimethylbicycloheptadien-carbonsäure (E I 215).
 — carbonsäureäthylester (H 555).
 — carbonsäureamid (H 555; E I 215).
 — carbonsäuremethylester (H 555).
 Dimethylbicycloheptancarbonsäure 47 (H 74; E I 37, 38, 39).
 Dimethyl-bicycloheptanessigsäure (E I 40).
 — bicycloheptencarbonsäure (H 86; E I 47).
 — bicycloheptenylessigsäure (H 88).
 — bicycloheptylidenessigsäure (H 88).
 — bisbenzaminoamylammoniumhydroxyd (E I 118).
 — bisbenzoyloxyäthylammoniumhydroxyd 151 (H 174).
 — bisbenzoyloxymethylphenylheptanon 139.
 — bisbenzoyloxypropylammoniumhydroxyd 152.
 — biscarbomethoxycyclopentadienylbutan 650.
 — bisnitrobenzoylputrescin 253.
 — bisnitrobenzoyltetramethylendiamin 253.
 — brombenzamid (H 353).
 — butanoximnitril, Benzoat (H 300).
 — butylbenzoesäure (H 570).
 — butylbenzoesäurenitril (H 570).
 — butylbenzolcarbonsäure (H 570).
 Dimethylcampholsäure 22 (H 39; E I 20).
 Dimethylcampholsäure-äthylester 22.
 — amid 22 (H 39; E I 20).
 — nitril 22.
 — phenylester 22.
 Dimethylcarbäthoxybenzamidoxim (H 533).
 Dimethylcarboxy-cyclopropanmethyleyclohexenspiran 68.
 — cyclopropylpropionsäure 530.
 — methylenbicycloheptan 64 (E I 49).
 — phenylessigsäure 632.
 — phenylessigsäuredimethylester 632.
 — propenylcyclopropancarbonsäure 565.
 Dimethyl-chinoläthylätherbenzoylimid (H 212).
 — chinolbenzoat (H 150).
 — chlorbenzamid (H 339).
 — cinnamoyloxylisobutylamin (H 586; E I 232).
 — cinnamoyloxymethylbutylamin (H 586).
 — cyanocyclopentancarbonsäure 529.
 — cyanzimsäure (H 908).
 Dimethylcyclobutan-carbonsäurebromessigsäure (H 743).
 — carbonsäureessigsäure 529 (H 742; E I 320).
 — carbonsäurepropionsäure 540 (H 764).
 — dicarbonsäure 525 (H 738; E I 318).
 — dicarbonsäureessigsäurepropionsäure (H 995).
 — essigsäurepropionsäure 544.
 — tetracarbonsäure 726.
 — tetracarbonsäureamid 726.
 — tetracarbonsäurediamid 726.
 — tetracarbonsäuredinitril 726.
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 726.
 — tetracarbonsäuretetramethylester 726.
 — tetracarbonsäuretetranitril 726.
 Dimethyl-cyclobutencarbonsäure (E I 23).
 — cycloheptadiencarbonsäure (H 84; E I 46).
 — cycloheptancarbonsäure (H 30; E I 15).
 — cycloheptatriencarbonsäure (H 538; E I 210, 215).

- Dimethyl-cycloheptencarbonsäure (H 62).
 — cyclohexadiencarbonsäure 63 (H 82; E I 46).
 — cyclohexadiencarbonsäure (H 788).
 — cyclohexadienisobuttersäure (E I 52).
 — cyclohexadienolon, Benzoat (H 150).
 — cyclohexadienylisobuttersäure (E I 52).
 Dimethylcyclohexan-carbonsäure 13, 14 (H 23, 24, 25, 26).
 — carbonsäureäthylester (H 25).
 — carbonsäureamid 14 (H 24, 26).
 — carbonsäurechlorid (H 25).
 — dicarbonsäure (E I 322).
 — dicarbonsäureessigsäure 707.
 — diessigsäure (E I 341).
 — dioläthylätherbenzoat (H 130).
 — dioldibenzoat (E I 71).
 — essigsäure und Derivate (E I 15).
 Dimethyl-cyclohexanol, Benzoat (H 115); saures Phthalat 590.
 — cyclohexanolon, Benzoat (E I 81).
 — cyclohexanonoximbenzoat 201 (H 287).
 — cyclohexanonoximbenzoat 201 (H 287).
 — cyclohexantricarbonsäure 706.
 — cyclohexantricarbonsäuretrimethylester 706.
 — cyclohexencarbonsäure 38, 39 (H 53, 54; E I 31).
 — cyclohexendicarbonsäure 563.
 — cyclohexenessigsäure (E I 34).
 — cyclohexenolbisoaximbenzoat (H 296).
 — cyclohexenoldion, Dibenzoylderivat des Dioxims (s. H 296); Tribenzoylderivat des Dioxims (s. H 297).
 — cyclohexenoldioxim, Tribenzoat (H 297).
 — cyclohexenonoximbenzoat (vgl. H 288).
 — cyclohexenoxim, Benzoat (H 288).
 — cyclohexenyllessigsäure (E I 34).
 — cyclohexenylidencyanessigsäureäthylester 578 (H 789).
 — cyclohexenylidenessigsäure (H 85; E I 47).
 — cyclohexenylidenmalonsäureäthylester = nitril 578 (H 789).
 — cyclohexenylidenpropionsäureäthylester (E I 49).
 — cyclohexyllessigsäure (E I 15).
 — cyclohexylidenessigsäure (E I 35).
 — cyclopentadiendicarbonsäure (H 787).
 Dimethylcyclopentan-carbonsäure 12 (H 21).
 — carbonsäureäthylester (H 21).
 — carbonsäureamid 12.
 — carbonsäureessigsäure (H 765; E I 324).
 — carbonsäureessigsäurenitril (E I 324).
 — dicarbonsäure 529 (H 739, 740, 741; E I 319, 320).
 — tricarbonsäure 705 (H 973, 974; E I 427).
 Dimethylcyclopenten-carbonsäure (H 50).
 — dicarbonsäure (H 777).
 Dimethylcyclopropan-carbonsäure (H 7; E I 5).
 — carbonsäureessigsäure 525.
 — carbonsäurepropionsäure 530.
 Dimethylcyclopropan-dicarbonsäure 519 (H 730; E I 316).
 — dicarbonsäureäthylmalonsäuretetraäthylester (H 994).
 — dicarbonsäurebrommalonsäuretetraäthylester (H 994).
 — dicarbonsäuremalonsäuretetraäthylester (H 994; E I 434).
 — diessigsäure 530.
 — diessigsäuredimethylester 530.
 — tetracarbonsäuretetraäthylester (H 992).
 Dimethyl-diacetonalkamin, Benzoat (H 176; E I 92).
 — diäthylcyclohexadientetracarbonsäure = dinitril 890 (vgl. H 996).
 — diäthylidicyanocyclohexadiendicarbonsäure 890 (vgl. H 996).
 — diäthylidicyandihydrophthalsäure 890 (vgl. H 996).
 — dibenzamid (H 465, 487).
 — dibenzoylharnstoff (H 221).
 — dibenzoylhydrazin 217 (H 326).
 — dibenzoyloxypropylamin (H 176).
 — dicarboxyphenyllessigsäure (H 983).
 — dichlorbenzylamin (H 270).
 — dichlormethylcarbäthoxymethylen-cyclohexadien 368.
 Dimethylidichlormethylcyclohexadienyliden-essigsäure 367.
 — essigsäureäthylester 368.
 Dimethyl-dicyanbenzol 626, 627.
 — dicyanocyclopropan 519.
 — dicyanocyclopropan-carbonsäure 704.
 — dicyanocyclopropan-carbonsäureamid 704.
 — dicyandiphenyl (E I 406).
 — dihydrobenzoesäure 63; s. a. Dimethylcyclohexencarbonsäure.
 — dihydronaphthylpropionsäure (H 646).
 — dimethylvinylcyclopropan-carbonsäure 45.
 — dioxypropylacetophenon, Benzoat (E I 84).
 — diphensäure (E I 406).
 — diphensäuredimethylester (E I 406).
 Dimethyldiphenyl-bernsteinsäure 673.
 — bernsteinsäuredinitril (H 942).
 — butancarbonsäure 481.
 — buttersäure 480 (H 688).
 — carbonsäure 475 (E I 287).
 — cyclobutandicarbonsäure (E I 417).
 — cyclobutencarbonsäure (H 710).
 — dicarbonsäure (H 936; E I 406, 407).
 — dicarbonsäurediäthylester (E I 406, 407).
 — dicarbonsäuredichlorid (E I 407).
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 406, 407).
 — dicarbonsäuredinitril (H 936; E I 406).
 Dimethyldiphenyl-fulgensäure (H 964).
 Dimethyldiphenyl-essigsäure 478 (H 685).
 — fulgensäure (H 961).
 — hexandicarbonsäurediäthylester (E I 411).
 — malonsäurediäthylester 672 (H 940).
 — malonsäuredimethylester (H 940).
 — methancarbonsäure 478 (H 685, 686).

- Dimethyldiphenyl-methandicarbonssäure (E I 409).
 — methandicarbonssäurediäthylester (H 940).
 — methandicarbonssäuredimethylester (H 940).
 — propencarbonssäure 480.
 — propionsäure 479 (H 687).
 — valeriansäure 481.
- Dimethyldipropyl-cyclohexadien-tetracarbonssäuredinitril 890 (vgl. H 997).
 — dicyanocyclohexadiendicarbonssäure 890 (vgl. H 997).
 — dicyandihydrophthalsäure 890 (vgl. H 997).
- Dimethylen-naphthenylamidrazon (H 661).
 — tolenylamidrazon (H 496).
- Dimethyl-formylbenzoylharnstoff 173.
 — glyoximidbenzoat 202 (H 291).
 — hexahydrobenzoesäure 13, 14 (H 23, 24, 25, 26).
 — hexahydrophthalsäure (E I 322).
 — hexandioldibenzoat (H 130).
 — homophthalsäure (H 883).
 — hydratropasäure (H 562).
 — hydrochinondibenzoat (H 133).
- Dimethylhydrozimtsäure 363, 365, 366 (H 559, 560, 562; E I 216, 217, 218).
- Dimethylhydrozimtsäure-äthylester 364.
 — amid 363, 364, 366 (H 559, 560, 562; E I 217).
 — chlorid 364, 365 (E I 217).
 — isoamylester (E I 217).
 — isobutylester (E I 217).
 — methylester 363 (E I 217).
 — nitril 366.
- Dimethyl-indacendicarbonssäure (H 936).
 — isobutenylcyclopropancarbonssäure 45.
 — isobutylcyclopropancarbonssäure 20.
 — isophthalsäure 627 (H 876, 877).
 — isophthalsäuredichlorid 627.
 — isophthalsäuredimethylester (H 877).
 — isophthalsäuredinitril 627.
 — isopropenylcarbinolbenzoat 94.
 — isopropyldekahydrophenanthrencarbonssäure 424, 432.
 — isopropylidendekahydrophenanthrencarbonssäure 433.
 — isopropyl-oktahydrophenanthrencarbonssäure 448.
 — isopropylphenylfulgensäure (H 916).
 — isopropyltetradekahydrophenanthrencarbonssäure 70.
 — jodphenoxybenzoyloxypropylamin (E I 92).
 — ketolbenzoat vgl. Acetoinbenzoat.
 — leucinolnitrobenzoat 269.
 — malonsäurediphenyllessigsäureanhydrid (E I 281).
 — methoxybenzoyloxyphenylpentanon 138.
 — methoxyphenoxybenzoyloxypropylamin (E I 93).
 — methylcarboxybutenylmethylendekahydro-naphthalincarbonssäure 638.
- D-methylmethylen-bicycloheptancarbonssäure 65, 67 (E I 50).
 — bicyclohexancarbonssäure (H 86, 87; E I 48).
- Dimethylmethylen-bicyclohexancarbonssäure, Derivate s. bei Tricyclensäure.
 — bicyclohexanessigsäure (H 88).
 — bicyclohexanpropionsäure (H 90).
 — cyclopentancarbonssäure (H 61).
- Dimethyl-naphthalincarbonssäure 460, 461 (H 668).
 — naphthalintricarbonssäure 719.
 — naphthalintricarbonssäurediäthylester 719.
 — naphthalintricarbonssäuretriäthylester 719.
 — naphthamid (H 649).
 — naphthoesäure 460, 461 (H 668).
 — naphthoesäuremethylester 461.
 — naphthylcarbinolbenzoat (E I 70).
 — naphthylpropionsäure (H 669).
- Dimethylnitro- s. a. Nitrodimethyl-.
- Dimethylnitro-benzamid 252 (H 373).
 — benzamidoxim 255.
 — benzamidoximcarbonssäureäthylester 255.
 — benzoyloxyäthylhydroxylamin 270.
 — methylphenoxybenzoyloxypropylamin (E I 93).
 — phenoxybenzoyloxypropylamin (E I 92).
 — phenylfulgensäure (H 915).
 — phenylthioacetamid 317.
- Dimethylnorcamphanspirocyclopropancarbonssäure und Derivate (E I 53).
- Dimethylnorcadien-carbonssäure (E I 215).
 — carbonssäureäthylester (H 555).
 — carbonssäureamid (H 555; E I 219).
 — carbonssäuremethylester (H 555).
- Dimethyl-oktahydro-naphthalindicarbonssäure 579.
 — phenacetamid 300 (H 437).
 — phenacetamidin 305 (H 445).
 — phenoxyäthylbenzamid (H 205).
 — phenoxyäthylphthalamidsäure (H 810).
 — phenoxybenzoyloxypropylamin (E I 92).
- Dimethylphenyl-acrylsäure (H 624, 625; E I 260, 261).
 — benzoat 102 (H 122).
 — benzoesäure 475.
 — bernsteinsäure 634 (H 887).
 — buttersäure 371 (H 567; E I 220).
 — buttersäureamid (H 567).
 — buttersäurechlorid 371 (E I 220).
 — cyclopentandicarbonssäure 648.
 — essigsäure 358 (H 543, 551, 552; E I 213, 214).
 — essigsäureäthylester (H 551; E I 214).
 — essigsäureamid (H 551, 552).
 — essigsäureisoamylester 358.
 — essigsäuremethylester (H 551, 552).
 — fulgensäure (H 915).
 — glutarsäure 636.
 — heptancarbonssäure (E I 224).
 — hydrozimtsäure (E I 290).
 — isobuttersäure (H 567).
 — nonencarbonssäure 423.
 — propencarbonssäure 371 (H 567).
 — propencarbonssäure (s. E I 264).
 — propiolsäureamid 442.

- Dimethylphenyl-propionsäurenitril 442.
 — propionsäure 366 (H 559, 562; E I 217, 218).
 — propylencarbonsäure (E I 264).
 — propylfluorencarbonsäure 508.
 — thioacetamid 317.
 — thiopropionamid 347.
 — thiovaleramid 362.
 — valeriansäure 372 (E I 222).
 — vinyllessigsäure 418 (H 628).
 Dimethyl-phthalamidsäuremethylester 601.
 — phthalat 584 (H 797; E I 350).
 — phthalsäure 625 (H 876; E I 384).
 — phthalylidithiourethan 608.
 — propandiolibenzoat 110 (H 129).
 — propenylcyclopropan-carbonsäure 41.
 — propenylcyclopropan-carbonsäurechlorid 41.
 — propylbenzoesäure 370.
 — propylcarbinolbenzoat 93.
 — resorcindibenzoat 115 (H 133).
 — stilbendicarbonsäure 678, 679.
 — stilbendioldibenzoat 120.
 — terephthalamidsäure 625 (H 876).
 — terephthalamethylestersäure 625 (H 876).
 — terephthalsäure 625, 626 (H 876, 877; E I 384).
 — terephthalsäureamid 625 (H 876).
 — terephthalsäuredichlorid 626.
 — terephthalsäuredimethylester 625 (H 877).
 — terephthalsäuredinitril 626.
 — terephthalsäuremethylester 625 (H 876).
 — tetracyanoclobutan 726.
 — tetrahydrobenzoesäure 38, 39 (H 53, 54; E I 31).
 — tetrahydronaphthalincarbonsäure 421.
 — tetrahydronaphthoesäure 421.
 — tetrahydronaphthylpropionsäure (H 632).
 — tetrahydrophthalsäure 563.
 — tetralincarbonsäure 421.
 — tetralincarbonsäuremethylester 421.
 — thiobenzamid 291, 336.
 — tolamidin (H 490).
 — tolylessigsäure (H 561; E I 218).
 — tolylfulgensäure (H 916).
 — tolyloxybenzoyloxypropylamin (E I 92).
 — tolylpropionsäure (E I 221, 222).
 — tolylthioacetamid 350.
 — triketontrisoximbenzoat 206.
 — trimethylenglykoldibenzoat 110 (H 129).
 — triphenylmethancarbonsäure 506 (H 717).
 — truxillsäure (E I 417).
 Dimethylzimtsäure 414 (H 624, 625; E I 259, 260, 261).
 Dimethylzimtsäure-äthylester 414 (H 624, 625; E I 260, 261).
 — amid (E I 261).
 — menthylester (E I 260).
 — methylester 414 (H 624; E I 260, 261).
 Dinaphthenylhydrazidin (H 661).
 Dinaphth-hydrazidchlorid (H 650).
 — hydroxamsäure (H 650, 660).
 Dinaphthofluorencarbonsäure (E I 313).
 Dinaphthol-benzoat (H 139).
 — dibenzoat (H 139).
 Dinaphthoyl-diimid (E I 275).
 — hydrazin (H 650; E I 275).
 — hydrazin, Diimid (H 661).
 — hydroxylamin (H 650, 660).
 Dinaphthyl-äthandicarbonsäuredinitril 697.
 — bernsteinsäuredinitril 697.
 — carbonsäure (H 719).
 — dicarbonsäure 696, 697 (E I 421).
 — dicarbonsäurediäthylester 697 (E I 421, 422).
 — dicarbonsäuredichlorid (E I 421).
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 421).
 — dicarbonsäuredinitril (E I 421).
 — dicyanäthan 697.
 — dicyanäthylen 699.
 — diessigsäure (E I 422).
 — essigsäure (H 720; E I 313).
 — essigsäurechlorid (H 720).
 — essigsäurediäthylamid 508.
 — methancarbonsäure 508.
 Dinitro- s. a. Nitronitro-.
 Dinitro-abietinsäure 428, 448.
 — benzalbenzhydrazid (H 415).
 — benzaldehydbenzoylhydrazon 215.
 — benzaldoximbenzoat (H 290).
 — benzalmalonsäure (H 897).
 — benzamid (H 412, 414).
 — benzazid (H 415).
 Dinitrobenzoesäure 279 (H 411, 412, 413; E I 166, 167).
 Dinitrobenzoesäure-äthylester 280 (H 411, 412, 413, 414).
 — äthylphenylester 283.
 — allylester 282.
 — amid (H 412, 414).
 — amyloester 281.
 — anhydrid 283 (E I 166, 167).
 — azid (H 415).
 — brombenzylester 283.
 — bromid 283.
 — butylester 279, 280, 281.
 — carvacrylester 283.
 — chloräthylester 280.
 — chlorbenzylester 283.
 — chlorbrombenzylester 283.
 — chlorid 283 (H 412, 413, 414).
 — chlorpropylester 280.
 — cyclohexylester 282.
 — decylester 282.
 — dibrombenzylester 283.
 — dibrompropylester 280.
 — dichlorisopropylester 280.
 — geranylester 282.
 — heptylester 281.
 — hexylester 281.
 — hydrazid (H 414).
 — isoamyloester 281.
 — isobutylamid 283.
 — isobutylester 281.
 — isoheptylester 281.
 — isohexylester 281.

- Dinitrobenzoesäure-isooctylester 281.
 — isopropylester 280.
 — menthylester (H 412, 413, 414; E I 166, 167).
 — methoxyphenylester 283.
 — methylester 279, 280 (H 412, 413, 414).
 — nitril 279 (H 412, 413; E I 167).
 — nitrobenzylester (E I 166).
 — nitrophenylester 282.
 — nonylester 281.
 — octylester 281.
 — phenäthylester 283.
 — phenylester 282.
 — propylester 280.
 — thymylester 283.
 — tolylester 282.
 Dinitro-benzoltetracarbonsäure 731 (H 998).
 — benzonitril 279 (H 412, 413; E I 167).
 Dinitrobenzoyl-benzimidchlorid 279.
 — bromid 283.
 — chlorid 283 (H 412, 413, 414).
 — hydrazin (H 414).
 — oxynaphthalin 105.
 — oxystilben (E I 70).
 — oxytoluol 99.
 Dinitro-benzylbenzoat 101.
 — benzylcyanid 315 (E I 185).
 — benzylidenbenzhydrazid (H 415).
 — benzylidenmalonsäure (H 897).
 — brenzcatechinmethylätherbenzoat 113.
 — butylbenzoesäure (H 561).
 — butylphthalsäure 634.
 — carboxyphenylmalonsäurediäthylester (H 980).
 — cuminsäure (H 550).
 — cyandibenzyl (H 679).
 — cyandiphenylcarbonsäure (H 925).
 — cyandiphenylcarbonsäuremethylester (H 925).
 — cyanstilben 486 (H 698).
 — dehydroabietinsäure 448; s. a. 428 Anm.
 — dehydroabietinsäureäthylester 448.
 — dehydroabietinsäuremethylester 448.
 — dibenzamid (H 382).
 — dibenzhydroxamsäure (H 387, 398).
 — dibenzoyldisulfid (H 427).
 — dibenzoyloxydimethyldiphenylsulfon 115.
 — dibenzoyloxydiphenyl (H 136).
 — dibenzoyloxyphenanthren (H 139).
 — dibenzoylperoxyd 252, 270 (H 381, 394; E I 154).
 Dinitrodibenzyl-cyanacetamid (H 939).
 — cyanacetiminoäthyläther (H 939).
 — cyanessigsäureäthylester (H 938, 939).
 — cyanessigsäuremethylester (E I 408).
 — dicarbonsäure (H 934).
 — essigsäure 476 (H 683; E I 288).
 — essigsäureäthylester (H 683).
 — essigsäureamid 477.
 — essigsäurechlorid 477.
 — malonsäurediäthylester 669, 670 (H 938, 939; E I 408).
 — malonsäuredimethylester 669, 670.
 Dinitro-dibenzylmalonsäuredinitril (H 939).
 — dicyandiphenyl 665 (E I 401).
 — dicyanstillben 676 (H 945, 946, 947).
 Dinitrodimethyl-äthylbenzoesäure (H 563).
 — benzoesäure (H 534, 538; E I 210).
 — benzoldicarbonsäuredibromid (H 877).
 — butylbenzoesäure (H 570).
 — butylbenzoesäurechlorid (H 570).
 — butylbenzoesäuremethylester (H 570).
 — butylbenzonitril (H 570).
 Dinitrodiphenylcarbonsäure 659, 660, 661, 662 (H 925).
 Dinitrodiphenylcarbonsäure-diäthylester 660, 661.
 — diamid 660, 661.
 — dichlorid 660, 661 (H 925).
 — dimethylester 660, 661 (H 925, 926).
 — methylesternitril (H 925).
 — nitril (H 925).
 Dinitrodiphenyl-adipinsäure (H 942).
 — carbonsäure 465 (H 672).
 — carbonsäuremethylester (H 672).
 — cyanbutadien 497.
 — cyanbutan (H 687).
 — cyanbuten 490.
 Dinitrodiphenyldicarbonsäure 659, 660, 661, 662, 664, 665 (H 925, 928).
 Dinitrodiphenyldicarbonsäure- s. a. Dinitrodiphenylcarbonsäure-
 Dinitrodiphenyldicarbonsäure-diäthylester 664.
 — dimethylester (H 928).
 — dinitril 665 (E I 401).
 Dinitro-diphenylmethancarbonsäure 472.
 — diphenylmethandicarbonsäure 665, 666 (H 929, 930).
 — ditolypropionsäure (H 688).
 — durylsäure (H 555).
 — fluorennoximbenzoat (H 290).
 — guajacolbenzoat 113.
 — hydrochinonacetatbenzoat (E I 73).
 — hydrochinonbenzoat 114 (E I 73).
 — hydrochinonbisnitrobenzoat 251.
 — hydrochinondibenzoat (E I 73).
 — hydrochinonnitrobenzoat 251.
 — hydrozimtsäure (H 524).
 — isodurylsäure (H 554).
 — isophthalsäure 611 (H 840).
 — isopropylbenzoesäure (H 550).
 — isopropylidenbenzhydrazid (H 415).
 — kresolbenzoat 115.
 — kresolbenzoat 99.
 — mesitylensäure (H 538).
 — methoxybenzoyloxytoluol 115.
 Dinitromethyl-benzoesäure 323, 335 (H 474, 482, 506; E I 196).
 — butylbenzoesäure (H 568).
 — butylbenzonitril (H 568).
 — diphenylcarbonsäure (H 677).
 — hydratropasäure (H 551).
 — isopropylphenyllessigsäure (H 569).
 — phenylbenzoat 99.
 — phenyllessigsäure (H 529, 530; E I 207, 208).
 — phenylglutarsäure (H 887).

- Dinitromethyl-phenylmalonsäurediäthylester (E I 383).
 — phenylpropionsäure (H 551).
 Dinitro-naphthalindicarbonsäure (H 918, 920).
 — naphthalsäure (H 920).
 — naphthoesäure (H 654, 655, 665).
 — naphthylbenzoat 105.
 — naphthyllessigsäure 456.
 — naphthyllessigsäureäthylester 456.
 — naphthylmalonsäurediäthylester 653.
 — nitrophenylzimsäurenitril 486.
 — oxybenzoyloxyphenanthren (H 139).
 Dinitrophenyl-acrylsäure (H 609; E I 251).
 — acrylsäureäthylester 406 (H 609; E I 251).
 — acrylsäuremethylester (E I 251).
 — benzamidoxim (H 307).
 — benzoat 98.
 — benzoyloxyphenyläthylen (E I 70).
 — bromacetamid 315.
 — bromcyanessigsäureäthylester 617.
 — brommalonsäureäthylesteramid 617.
 — bromphenylcyanbuten 490.
 — buttersäure (H 541).
 — chloracetamid 315.
 — chlorcyanessigsäureäthylester 617.
 — chlormalonsäureäthylesteramid 617.
 — cyanessigsäureäthylester 616.
 — diphenylnessigsäureäthylester (E I 311).
 Dinitrophenyl-diessigsäure 624 (E I 383).
 — diessigsäurediäthylester 624 (E I 383).
 — diessigsäuredimethylester (E I 383).
 — dimalonsäuretetraäthylester 732 (E I 436).
 Dinitrophenyllessigsäure 315 (H 459; E I 185).
 Dinitrophenyllessigsäure-äthylester (H 459).
 — amid (E I 185).
 — chlorid (E I 185).
 — methylester 315 (H 459; E I 185).
 — nitril 315 (E I 185).
 Dinitrophenyl-fluorencarbonsäureäthylester (E I 311).
 — glutarsäure (H 880).
 — isobuttersäure (H 543).
 — malonsäurediäthylester (H 855; E I 378).
 — malonsäuredimethylester (E I 378).
 — nitrobenzamidoxim (H 387, 399).
 — propiolsäure (E I 267).
 — propionsäure (H 524).
 — tolamidoxim (H 493).
 Dinitro-phthalsäure 607 (H 831; E I 370).
 — phthalsäureäthylester (H 831).
 — pyromellitsäure 731 (H 998).
 — resorcinbisnitrobenzoat (E I 160).
 — resorcindibenzoat (E I 72).
 Dinitroso-dimethylbenzoesäure (H 534).
 — isophthalsäure 610.
 — xylilsäure (H 534).
 Dinitro-stilbencarbonsäure (E I 296).
 — stilbendicarbonsäure (H 945, 947).
 — stilbendicarbonsäuredinitril 676 (H 945, 946, 947).
 — terephthalsäure 615 (H 853).
 — terephthalsäureäthylester (H 853).
 Dinitrothiobenzoesäure-äthylester 292.
 — amylester 292.
 — benzylester 292.
 — butylester 292.
 — heptylester 292.
 — isoamylester 292.
 — isobutylester 292.
 — isopropylester 292.
 — phenylester 292.
 — propylester 292.
 Dinitro-toluylsäure 323, 335 (H 474, 482, 506; E I 196; s. a. H 459).
 — triäthylbenzoesäure (H 570).
 — trimethylbenzoesäure (H 554, 555).
 — trimethylphenyllessigsäure (H 563).
 Dinitrotruxillsäure 688 (H 955, 956, 957).
 Dinitrotruxillsäure-äthylester 688.
 — bisdimethylamid 689.
 — diäthylester 688 (H 956).
 — diamid 689.
 — dichlorid 688.
 — dimethylester 688.
 Dinitro-truxinsäure (H 952).
 — xylilsäure (H 534, 538).
 — zimsäure (H 609; E I 251).
 — zimsäureäthylester 406 (H 609; E I 251).
 — zimsäuremethylester (H 609; E I 251).
 Diosphenolbenzoat (H 150).
 Dioxobenzoyloxymethylphenylpropan (E I 84).
 Dioxy-acetonbenzoylhydrazon 216.
 — anthrachinon, Benzoat (H 160); s. a. Alizarinbenzoat.
 — benzamidin (H 318; E I 129).
 — benzaminovaleriansäure (E I 115).
 — benzoylmercaptobenzol (H 423).
 — benzoyloxyacetophenon 141.
 — benzoyloxyanthrachinon 144, 145.
 — benzoyloxybenzaldehyd 141.
 — bisbenzaminoäthan 169.
 — camphersäure (E I 344).
 — chrysen, Dibenzoat (E I 76).
 — diaminodibenzoylpyrazindihydrid (H 232).
 — dianilindibenzoylpyrazindihydrid (H 232).
 — dianilinedicuminoylpyrazindihydrid (H 548).
 — dibenzoyloxydimethylanthrachinon 146.
 — dibenzyl, Benzoat (H 136, 137); Dibenzoat 119 (H 136, 137).
 — dihydroatractylobenzoat 122.
 — dihydroeudesmolbenzoat 122.
 — dihydronaphthochinonbenzoylhydrazon (E I 131).
 — dihydronaphthochinonnitrobenzoylhydrazon (E I 164).
 — dimethyl-diisopropyl-diphenyl, Dibenzoat (E I 75).
 — diphenylbicyclooctan, Benzoat (E I 76); Nitrobenzoat (E I 154).
 — ditolylbutin, Dibenzoat (E I 76).
 — isopropylbenzamid (E I 99).
 — mercaptobenzol, Tribenzoat (H 423).
 — methoxybenzointribenzoat 144.
 — methylenchlorbenzoat 127.

- Dioxy-methylendibenzoat 127.
 — naphthalin, Dibenzoat (E I 75).
 — naphthalintetrahydrid, Dibenzoat 117, 118 (H 135).
 — perylen, Dibenzoat (E I 76).
 — sulfhydrylbenzol, Tribenzoat (H 423).
 — tetrahydronaphthalin, Dibenzoat 117, 118 (H 135).
 Dipentennitroschlorid, Benzoat (H 288).
 Dipentylcyclopropencarbonsäuremethylester (H 79).
 Diphenacetdihydrazidin (H 447).
 Diphenacetyl-äthylendiamin (H 440).
 — cystin 302.
 — disulfid 316 (H 460).
 — glycerinsäuremethylester (H 436).
 — hydrazin 305 (H 447).
 — peroxyd (H 436).
 — trisulfid 316.
 — weinsäurediäthylester (H 436).
 — weinsäuredimethylester (H 436).
 — weinsäuredipropylester (H 436).
 Diphenacylsulfondioxim, Dibenzoat (E I 126).
 Diphenäthyl-essigsäure 480.
 — essigsäureamid 480.
 — malonsäure 673.
 — malonsäureäthylester 674.
 — malonsäurediäthylester 674.
 — malonsäuredichlorid 674.
 Diphenamidsäure 657 (H 923).
 Diphenol, Dibenzoat 119 (H 136).
 Diphenoxy-dibenzoyloxybenzol 125.
 — hydrochinondibenzoat 125.
 — malonsäurebisdiphenylessigsäureanhydrid 468.
 Diphensäure 655 (H 922; E I 401).
 Diphensäure-äthylester 656 (H 923).
 — amid 657 (H 923).
 — anhydrid vgl. 656.
 — benzylester 656.
 — bisanisylidenhydrazid 658.
 — bisbenzylidenhydrazid 658.
 — bisdiäthylaminoäthylester 656.
 — bisphenäthylidenhydrazid 658.
 — chloridnitril 657.
 — diäthylester 656 (H 923).
 — diamid 657 (H 923).
 — dichlorid 657 (H 923).
 — dihydrazid 657.
 — dimenthylester 656.
 — dimethylester 656 (H 923).
 — dinitril 657.
 — hydrazid 657.
 — imid vgl. 657.
 — methylester 656 (H 923).
 — methylesternitril (H 923).
 — naphthylester 656.
 — nitril 657 (H 923).
 — octylester 656.
 Diphenyl-acetaldehydbenzoylhydrazon (H 322).
 — acetamid 468 (H 674; E I 282).
 — acetamidoxim 470.
 Diphenyl-acethydrasid 470 (E I 282).
 — acethydroxamsäure 469.
 — acethydroxamsäureacetat 469.
 — acethydroxamsäurebenzoat 469.
 — acethydroxamsäureimid 470.
 — acetiminoäthyläther 469.
 — acetonitril 469 (H 674; E I 282).
 — acetophenon, Benzoat der Enolform 108 (H 128).
 — acetylchlorid 468 (H 674; E I 281).
 — acetyljodid (E I 282).
 — acrylsäure 482, 487 (H 691, 699; E I 294, 297).
 — acrylsäure, Derivate s. bei Phenylzimtsäure.
 — adipinsäure 672 (H 941, 942; E I 409, 410).
 — adipinsäurediäthylester (H 942; E I 409).
 — adipinsäuredimethylester (H 942).
 — adipinsäuredinitril 640.
 — äthancarbonsäure 473, 474 (H 678, 680, 681; E I 284, 286).
 — äthandicarbonsäure 666 (H 930, 935; E I 402, 405).
 — äthylbenzoat 106.
 — äthylencarbonsäure 482, 487 (H 691, 699; E I 294, 297).
 — äthylendicarbonsäure 675 (H 944).
 — äthylendicarbonsäurenitril (H 947).
 — äthylendiessigsäure 679.
 — äthylidenbenzhydrazid (H 322).
 — äthylphenylessigsäure (H 717).
 — allylbenzoat 107.
 — allylcyanessigsäureäthylester (E I 413).
 — amylenicarbonsäurenitril (H 704).
 — arabittetrabenzoat (E I 78).
 — benzochinonoximbenzoat (H 295).
 — benzoessäure (E I 308).
 — benzylacetamid 504.
 — benzylacetonnitril 504 (H 715).
 — benzylacetylchlorid 503.
 — benzylessigsäure 503 (vgl. H 715).
 — benzylessigsäurebenzylester 503.
 — benzylvaleriansäurenitril (H 718).
 Diphenylbernsteinsäure 666, 667 (H 930, 932; E I 402, 403, 404).
 Diphenylbernsteinsäure-äthylester (H 931; E I 402, 403, 404, 405).
 — diäthylester 667 (H 931, 932; E I 402, 403, 404, 405).
 — diamid 667.
 — dimenthylester (E I 403, 405).
 — dimethylester 667 (E I 402, 403, 404).
 — dinitril 667 (H 931, 932; E I 404, 405).
 — menthylester (E I 403, 404).
 — methylester (E I 403).
 Diphenyl-bisbenzoyloxy-naphthylmethan (H 140).
 — bisbenzoyloxyphenylpropan (H 139).
 — biscarboxyfluorenyläthan 702.
 — biscyanstyrylcyclobutan (E I 425).
 — bisdibromphenylcyanäthylcyclobutan (E I 424).

- Diphenyl-bisdiphenylenadipinsäure 702.
 — bisdiphenyloldiphenylendiessigsäure (E I 425).
 — bisphenylbutadienylbernsteinsäure 701.
 — brenzweinsäure (H 936, 940).
 Diphenylbrom- s. a. Bromdiphenyl-.
 Diphenyl-bromessigsäure 471 (H 675; E I 283).
 — bromessigsäureäthylester (E I 283).
 — bromessigsäurebromid (E I 283).
 — bromessigsäuremethylester 471.
 — butadiencarbonsäure 495, 497 (H 708, 709; E I 306, 307).
 — butadiencarbonsäure 692, 693 (H 959, 960; E I 418).
 Diphenylbutan-carbonsäure 478, 479 (H 686, 687; E I 290, 291).
 — dicarbonsäure 672, 673 (H 941; E I 409).
 — dicarbonsäuredinitril (H 942).
 — tetracarbonsäure 734.
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 735.
 — tetracarbonsäuretetramethylester 735.
 — tricarbonsäure 719, 720.
 — tricarbonsäuretrimethylester 720.
 Diphenylbuten- s. a. Diphenylbutylen-.
 Diphenyl-butencarbonsäure 490, 491 (H 701, 702, 703; E I 301, 302).
 — butendicarbonsäure 678 (H 949, 950, 951; E I 414).
 — butenincarbonsäure (H 711).
 — butindicarbonsäureäthylesternitril (H 960).
 — buttersäure 477 (H 683, 685; E I 288, 289).
 — buttersäureäthylester 477.
 — buttersäureamid (H 684).
 — buttersäurenitril 477 (H 685; E I 289).
 Diphenylbutylen-carbonsäure 490, 491 (H 701, 702, 703; E I 301, 302).
 — carbonsäureäthylester (E I 302).
 — carbonsäureamylester (H 701, 702).
 — carbonsäurementhylester (E I 301).
 — carbonsäuremethylester (H 703; E I 302).
 — dicarbonsäure 678 (H 949, 950, 951; E I 414).
 — dicarbonsäureäthylester (H 950, 951).
 — dicarbonsäureäthylesternitril (E I 413).
 — dicarbonsäurediäthylester (H 950; E I 414).
 — dicarbonsäuredimethylester (H 949; E I 414).
 — tetracarbonsäuredinitril (H 1004).
 — tricarbonsäuretriäthylester (H 988).
 Diphenyl-butyronitril 477 (H 685; E I 289).
 — camphomethan, Benzoat (H 128).
 — carbinolbenzoat 106 (H 126; E I 70).
 Diphenylcarbonsäure 463, 464 (H 669, 671; E I 279, 280).
 Diphenylcarbonsäure- s. Phenylbenzoesäure-.
 Diphenylcarboxy-adipinsäure 719.
 — methylendencarbonsäure 697.
 — phenyläthylen (H 719).
 — phenylessigsäure (H 965).
 Diphenylchinonoximbenzoat (H 295).
 Diphenylchlor- s. a. Chlordiphenyl-.
 Diphenylchloracetamidphosphorigsäure= dichlorid (H 675).
 Diphenylchlor-acetamidphosphorigsäure= dimethylester (H 675).
 — acetylchlorid 471 (H 675; E I 283).
 — acetylphosphamidsäuredichlorid (H 675).
 — acetylphosphamidsäuredimethylester (H 675).
 Diphenylchloressigsäure 471 (H 674; E I 282).
 Diphenylchloressigsäure- s. Chlordiphenyl= essigsäure-.
 Diphenyl-chlorphenylbuttersäure 506.
 — chlorphenylfulgensäure (H 968).
 — citraconsäure (H 949).
 — crotonsäure (H 700; E I 299).
 Diphenylcyan-acrylsäure (H 947).
 — adipinsäuredinitril 720.
 — butadien 496, 497 (H 708; E I 306).
 — butencarbonsäureäthylester (vgl. E I 413).
 — buttersäure 671 (H 940).
 — buttersäureäthylester 671 (H 940).
 — buttersäuremethylester 671.
 — butylencarbonsäureäthylester (E I 413).
 — crotonsäureäthylester (H 948).
 — essigsäureäthylester (H 928).
 — isobuttersäure (H 937; E I 408).
 — isobuttersäureäthylester (H 937).
 — isobuttersäuremethylester (E I 408).
 — isobutyramid (H 938).
 — methan 469 (H 674; E I 282).
 — propionsäure (H 935).
 — propionsäureäthylester (H 930, 935).
 Diphenylcyclobutan-bisbromacrylsäure (H 965).
 — bischlorisobernsteinsäuretetraäthylester (H 1005).
 — bischlorisobernsteinsäuretetramethylester (H 1005).
 — bisdibromisobernsteinsäure (E I 439).
 — bisdibromisobuttersäuremethylester (E I 417).
 — bisdibromphenylpropionsäurenitril (E I 424).
 — bismethylacrylsäure (E I 420).
 Diphenylcyclobutanbismethylencyanessig= säure-äthylester (E I 440).
 — isobutylester (E I 440).
 — isopropylester (E I 440).
 — methylester (E I 439).
 — propylester (E I 440).
 Diphenylcyclobutan-bismethylenmalonsäure 736 (H 1005; E I 439).
 — carbonsäure 491.
 — carbonsäureamid 491.
 — carbonsäurechlorid 491.
 — carbonsäuremethylester 491.
 — diacrylsäure (H 965; E I 420).
 — dicarbonsäure 679, 681, 683, 684, 685, 686, 687, 689, 690, 691 (H 951, 952, 956, 957; E I 415, 416).
 — tetracarbonsäuredimethylester 735.
 — tetracarbonsäuretetramethylester 735.

- Diphenyl-cyclohexadiendicarbonsäure 694.
 — cyclopentancarbonsäure 492 (H 704).
 — cyclopropandicarbonsäurediäthylester (E I 413).
 — diacetamid (H 438; E I 175).
 — diacrylsäure (E I 418).
 — dibenzylbernsteinsäuredinitril (H 970).
 — dibromphenyläthylacrylsäurenitril (H 719).
 Diphenyldicarbonsäure 655, 663, 664, 665 (H 922, 926, 927; E I 401).
 Diphenyldicarbonsäure- s. a. Dipensäure-.
 Diphenyldicarbonsäure-diäthylester (H 926, 927, 928).
 — diamid 663.
 — dimethylester 665 (H 926, 927).
 — dinitril 665 (H 926, 928).
 — diphenylester 665.
 Diphenyl-dicarbonylbisazophenol 658.
 — dicarboxyadipinsäure 734.
 — dicarboxyadipinsäuretetraäthylester 735.
 — dicarboxyadipinsäuretetramethylester 735.
 — dichlormethandicarbonsäuredichlorid (E I 402).
 — dichlormethandicarbonsäuredimethylester (E I 402).
 — dicyanäthylen 677.
 — dicyanbutylendicarbonsäure (H 1004).
 — dicyanyclobutandicarbonsäureäthylester- amid (H 894).
 — dicyanyclobutandicarbonsäureäthylester- methylamid (H 894).
 — dicyanpropan 669 (H 937).
 — diessigsäure (E I 406).
 — dihydroanthracendicarbonsäure 699.
 — dihydroanthracendicarbonsäuredimethyl- ester 699.
 — dihydromuconsäure 678 (E I 414).
 — dihydropyroncarbonsäure 693.
 — diphenylcarboxymethylnonatetraen- carbonsäure 701.
 — diphenylenäthandicarbonsäure 700 (H 970).
 — diphenylenbernsteinsäure 700 (H 970).
 — diphenylenbutadiendicarbonsäure (H 971).
 — diphenylenfulgensäure (H 971).
 — diphenylenpropionsäure (H 721).
 — distyryläthandicarbonsäure 701.
 — distyrylbernsteinsäure 701.
 — dulcitolibenzoat (E I 79).
 Diphenylen-acrylsäure 494.
 — acrylsäureäthylester 495.
 — acrylsäuremethylester 494.
 — äthylendicarbonsäuredinitril 692.
 — bernsteinsäure (E I 412).
 — bromessigsäureäthylester (E I 294).
 — bromessigsäureamid (E I 294).
 — bromessigsäurebromid (E I 294).
 — bromessigsäuremethylester (E I 293).
 — buttersäure (E I 301).
 — butylendicarbonsäure (H 960).
 — chloressigsäure (E I 293).
 Diphenylenchloressigsäure-äthylester (H 691; E I 293).
 — amid (E I 293).
 — chlorid (H 691; E I 293).
 — fluorenylester 482.
 — methylester (E I 293).
 Diphenylen-cyclopropandicarbonsäure (E I 418).
 — dicyanäthylen 692.
 Diphenylenessigsäure 481 (H 690; E I 291).
 Diphenylenessigsäure-äthylester 482 (H 691; E I 292).
 — amid (E I 292).
 — anhydrid (H 691).
 — benzalhydrazid (H 292).
 — chlorid (E I 292).
 — hydrazid (E I 292).
 — isopropylidenhydrazid (E I 292).
 — methylester 482.
 — nitril (E I 292).
 Diphenylen-glutarsäure 678 (E I 413).
 — methylzimtsäure 508.
 — muconsäure (E I 419).
 — oxallessigsäureanhydrid 482 Anm.
 Diphenylenpropionsäure 487 (E I 298).
 Diphenylenpropionsäure-äthylester 487 (E I 298).
 — amid (E I 298).
 — azid 488.
 — benzylidenhydrazid 488.
 — chlorid 487.
 — hydrazid 488.
 — methylester 487 (E I 298).
 Diphenylessigsäure 466, 472 (H 673; E I 280, 284).
 Diphenylessigsäure-acetylhydrazid 470.
 — äthylester 467 (H 673; E I 281).
 — amid 468 (H 674; E I 282).
 — anhydrid (H 674; E I 281).
 — benzalmalonsäureanhydrid (E I 389).
 — benzhydrylester 467.
 — benzoylhydrazid 470.
 — benzylester 467.
 — benzylidenhydrazid 470.
 — chlorid 468 (H 674; E I 281).
 — diäthylamid 469.
 — diphenylmethylenhydrazid 470.
 — hydrazid 470 (E I 282).
 — hydroxylamid 469.
 — jodid (E I 282).
 — menthylester (H 674).
 — methylamid 468.
 — methylester 467 (H 673).
 — myrtenylester (E I 281).
 — nitril 469 (H 674; E I 282).
 — phenylester 467 (H 674).
 — tolylester 467.
 Diphenyl-fluorencarbonsäure 510.
 — fluorencarbonsäuremethylester 510.
 — fluorenylessigsäure (H 721).
 — fulgensäure 692 (H 959).
 — fumarsäure 675 (H 945).
 — fumarsäurediäthylester 675.

- Diphenylfumarsäuredinitril 676.
 Diphenylglutarsäure 669, 671, 672 (H 937, 939; E I 408, 409).
 Diphenylglutarsäure-äthylesternitril 671 (H 940).
 — amid 671, 672.
 — diäthylester 669, 671 (H 940; E I 409).
 — dimethylester 669, 671 (E I 409).
 — dinitril 669 (H 937).
 — methylester (E I 409).
 — methylesternitril 671.
 — nitril 671 (H 940).
 Diphenyl-heptadiendicarbonsäure (H 961).
 — heptandicarbonsäure 674 (H 943).
 — heptatetracarbonsäure (H 1004).
 — hexacarbonsäure (E I 444).
 — hexadiendicarbonsäure 693.
 — hexancarbonsäure 480, 481.
 — hexancarbonsäureäthylester 481.
 — hexancarbonsäurenitril (H 689).
 — hexandicarbonsäure 674 (H 943).
 — hexantetracarbonsäure (H 1004; E I 438).
 — isobernsteinsäure (H 930, 935; E I 405).
 — isobuttersäure 475 (H 682, 684, 685; E I 288, 289).
 — isobutylfluorencarbonsäure 511.
 — isobutyrophenon, Benzoat der Enolform (H 128).
 — isopropylphenylbutadiendicarbonsäure (H 969).
 — isopropylphenylfulgensäure (H 969).
 — isovaleriansäure 480 (E I 291).
 — isovaleriansäureanhydrid (E I 291).
 — isovaleriansäurenitril (E I 291).
 — itaconsäure (H 948).
 — itaconsäureäthylester (H 948; E I 413).
 — itaconsäurediäthylester (H 949).
 — maleinamidsäure 675.
 Diphenylmaleinsäure 675 (H 944).
 Diphenylmaleinsäure-amid 675.
 — amidnitril 675.
 — diäthylester 675 (H 944).
 — dinitril 675 (H 944).
 Diphenylmalonsäure-äthylesterchlorid (E I 401).
 — äthylesternitril (H 928).
 — diäthylester 665.
 — dimethylester (E I 401).
 Diphenylmalonyl-bromid (E I 401).
 — chlorid (E I 401).
 Diphenylmethancarbonsäure 466, 471 (H 673, 676, 677; E I 280, 283, 284).
 Diphenylmethancarbonsäure- s. a. Diphenyl-essigsäure-.
 Diphenylmethancarbonsäure-äthylester 472.
 — methylester 472 (H 676).
 — nitril 472.
 — phenylester 472.
 Diphenylmethandicarbonsäure 665 (H 928, 929; E I 402).
 Diphenylmethandicarbonsäure-äthylesterchlorid (vgl. E I 401).
 — äthylesternitril (H 928).
 Diphenylmethandicarbonsäure-diäthylester 665 (H 928).
 — diamid (H 929).
 — dichlorid (H 929; E I 401).
 — dimethylester (H 929; E I 401, 402).
 — dinitril (H 929).
 Diphenylmethantricarbonsäure (H 986).
 Diphenylmethyl- s. Benzhydryl-.
 Diphenylmethylen-benzalbernsteinsäure 697 (H 968).
 — benzamid 169.
 — benzhydrazid 215 (H 322).
 — benzyldenbernsteinsäure 697 (H 968).
 — bernsteinsäure (H 948).
 — buttersäure 490.
 — cinnamalbernsteinsäure (H 970).
 — cuminalbernsteinsäure (H 969).
 — fluorenyldenbernsteinsäure (H 971).
 — glutarsäure 679.
 — isobuttersäure 490.
 — isopropylidenbernsteinsäure (H 961).
 — kohlenesteraures Kalium 467.
 — kohlen-saures Kalium 466.
 — malonsäuredinitril 677.
 — malonsäurenitril (H 947).
 — methylbenzalbernsteinsäure (H 969).
 — propionsäure 489.
 Diphenylmuconsäure 693 (E I 418).
 Diphenylmuconsäure-äthylester (E I 418).
 — diäthylester 693 (E I 418).
 — diamid 693.
 Diphenyl-naphthalindicarbonsäureamidnitril (E I 423).
 — naphthylacrylsäurenitril (E I 314).
 — naphthylallencarbonsäure (E I 314).
 — naphthylpropionsäure (H 720).
 — naphthylpropionsäuremethylester (H 720).
 — nitrophenylfulgensäure (H 968, 969).
 — nonadiendicarbonsäure 694.
 — octadiendicarbonsäure 693 (H 961).
 — octatetraendicarbonsäure (H 966).
 — önanthsäure 481.
 — oktacarbonsäure (E I 446).
 — pentadiencarbonsäure (H 710).
 — pentadiendicarbonsäure (H 961).
 — pentancarbonsäure 480.
 — pentancarbonsäurenitril (H 689).
 — pentandicarbonsäure 673.
 — pentantetracarbonsäuretetraäthylester (H 1004).
 — pentencarbonsäurenitril (vgl. H 704).
 — pentendicarbonsäure 691, 692.
 — phenäthylisocaproonsäure 507.
 — phenylacetylenylcarbinol, Benzoat 108.
 — phenylisopropylbutancarbonsäure 507.
 — phenylisopropylvaleriansäure 507.
 — phthalat 594 (H 801; E I 360).
 — pivalinsäure (H 687).
 — propancarbonsäure 475, 477 (H 682, 683, 684, 685; E I 288, 289).
 — propandicarbonsäure 669, 670 (H 936, 937, 939, 940; E I 407, 408).

- Diphenyl-propandicarbonsäureäthylesternitril 671 (H 940).
 — propandicarbonsäurenitril 671 (H 940).
 — propargylmalonsäureäthylesternitril (H 960).
 Diphenylpropen- s. a. Diphenylpropylen-.
 Diphenyl-propencarbonsäure 488, 489 (H 699, 700; E I 298, 299, 300).
 — propionitril 473 (H 678, 680).
 Diphenylpropionsäure 473, 474, 475 (H 680, 681; E I 284, 286).
 Diphenylpropionsäure-äthylester 472, 473 (H 678, 680; E I 286).
 — amid 473 (H 678, 680).
 — anisylidenhydrazid 474.
 — benzhydrylester (H 680).
 — benzylester 473.
 — diäthylamid 474.
 — hydrazid 474.
 — menthylester (H 678, 680; E I 284).
 — methylester (H 678, 680).
 — nitril 473 (H 678, 680).
 — propylester (H 678).
 Diphenyl-propionylglycinäthylester 473.
 — propiophenon, Benzoat der Enolform (H 128).
 — propylbenzoat 107.
 Diphenylpropylen-carbonsäure 488, 489 (H 699, 700; E I 298, 299, 300).
 — dicarbonsäure (H 948, 949).
 — dicarbonsäureäthylester (H 948; E I 413).
 — dicarbonsäurediäthylester (H 949).
 — glykolbenzoat 119 (E I 75).
 Diphenyl-propylnitrobenzoat 263.
 — propylphenyllessigsäure (H 718).
 — stilbendioldibenzoat 121.
 — styrylacrylsäurenitril (H 720).
 — styrylfulgensäure (H 970); Hydrat (H 949).
 Diphenyltetracarbonsäure 733 (H 1003; E I 437, 438).
 Diphenyltetracarbonsäure-dimethylester (E I 437).
 — tetraäthylester 733.
 — tetraamid 733.
 — tetrabenzylester (H 1003).
 — tetrachlorid 733 (E I 437).
 — tetramethylester 733 (H 1003; E I 437, 438).
 Diphenyl-tetraketontetrakisoximbenzoat 206.
 — thioessigsäureäthylester 471.
 Diphenyltolyl-acethydroxamsäure 505.
 — acethydroxamsäureacetat 505.
 — acetylchlorid 505 (H 716).
 — acrylsäurenitril (E I 312).
 — äthancarbonsäure (H 717).
 — butadiendicarbonsäure (H 969).
 — buttersäure 506.
 — essigsäure 505 (H 716).
 — essigsäureäthylester 505.
 — essigsäureanhydrid 505.
 — essigsäurechlorid 505 (H 716).
 — fulgensäure (H 969).
 — propencarbonsäure 506.
 — propionsäure 506 (H 717).
 Diphenyl-tricarbonsäure (H 986; E I 433).
 — tricyanbutan 720.
 — tricyanbutancarbonsäure 734.
 — tricyanvaleriansäure 734.
 — valeriansäure 478, 479 (H 686, 687; E I 290).
 — valeriansäureamylester (H 686).
 — valeriansäurenitril (H 686; E I 290).
 — valeronitril (H 686; E I 290).
 — valerophenon, Benzoat der Enolform (H 128).
 — vinylbenzoesäure (H 719).
 — vinyllessigsäure 488, 489 (H 700).
 Diphenyl-yl-acrylsäure 487.
 — äthandicarbonsäure 668.
 — benzoat 106 (H 126).
 — buttersäure (E I 290).
 — essigsäure 472 (E I 284).
 — essigsäureamid (E I 284).
 — essigsäurenitril 472.
 — methylbenzoesäure (H 715; E I 309).
 — propiolsäure 493.
 — propionsäure 475 (E I 287).
 Diphenylzimtsäure (H 718).
 Diphenylzimtsäure-äthylester (E I 312).
 — amid (H 719).
 — methylester 507 (H 719).
 — nitril 507 (H 719; E I 312).
 Dipropyl-aminoisohexylnitrobenzoat 269.
 — benzamidoxim (H 318).
 — cyclopentanol, Dinitrobenzoat 282; saures Phthalat 592.
 — cyclopropencarbonsäureäthylester (H 74).
 — cyclopropencarbonsäureamid (H 74).
 — cyclopropencarbonsäuremethylester (H 73).
 — diphenyladipinsäure 675.
 — diphenylbutandicarbonsäure 675.
 — leucinolnitrobenzoat 269.
 — malonsäurebisdiphenyllessigsäureanhydrid 468.
 — phenacetamid 301.
 — phenylacetamid 372 (E I 223).
 — phenyllessigsäureamid 372 (E I 223).
 — phenyllessigsäurenitril (E I 223).
 — phthalat 586.
 Disinomenoltetrazobenzoat 126.
 Distyransäure 491.
 Distyrensäure 492.
 Distyrinsäure 491.
 Distyrylfulgensäure (H 966).
 Disulphydryl- s. Dimercapto-.
 Dithio-äthylenglykoldibenzoat (H 422).
 — benzoessäure 292 (H 427; E I 171).
 — benzoessäureäthylester 293 (H 428; E I 171).
 — benzoessäurebenzylester (E I 171).
 — benzoessäuremethylester (H 428; E I 171).
 — brenzcatechindibenzoat 288.
 — dekamethylenglykoldibenzoat (H 422).
 — hexamethylenglykoldibenzoat (H 422).
 — isophthalamid (H 841).
 — isophthalsäurebisiminoäthyläther (H 841).

- Dithioisophthalsäure-diäthylester (H 841).
 — diamid (H 841).
 Dithiokohlensäure-äthylesterbenzylesterbenzoylimid (H 224).
 — benzylestermesitylesterbenzoylimid (H 224).
 — benzylesternitrobenzylesterbenzoylimid (H 224).
 — benzylestertolubenzylesterbenzoylimid (H 224).
 — bisnitrobenzylesterbenzoylhydrazon (E I 134).
 — carbäthoxyäthylesterbenzylesterbenzoylimid (H 225).
 — carbäthoxymethylesterbenzylesterbenzoylimid (H 225).
 — diäthylesterbenzoylimid (H 224; E I 107).
 — dibenzylesterbenzoylhydrazon (E I 134).
 — dibenzylesterbenzoylimid (H 224).
 — dimethylesterbenzoylimid (H 224).
 — dipropylesterbenzoylimid (H 224).
 — ditolubenzylesterbenzoylimid (H 224).
 — methylesteräthylesterbenzoylhydrazon (E I 134).
 — methylesteräthylesterbenzoylimid (H 224).
 — methylesterbenzylesterbenzoylhydrazon (E I 134).
 — methylesternitrobenzylesterbenzoylhydrazon (E I 134).
 Dithionaphthoesäure (H 655).
 Dithionaphthoesäure-äthylester 456 (E I 276).
 — methylester (E I 276).
 Dithiopentamethylenglykoldibenzoat (H 422).
 Dithiophthalsäure-bisbromphenylester 608.
 — bisdimethylthiocarbamidsäureanhydrid 608.
 — bisjodphenylester 608.
 — diäthylester 608.
 — dibenzylester 608.
 — dibutylester 608.
 — dimethylester (E I 371).
 — dinaphthylester 608.
 — diphenylester 608.
 — dipropylester 608.
 — ditolyester 608.
 Dithio-terephthalamid (H 853).
 — terephthalsäure (H 853).
 — terephthalsäurediamid (H 853).
 — tetramethylenglykoldibenzoat (H 422).
 — toluylsäure 317, 337 (vgl. a. H 461).
 — xylylenglykoldibenzoat (H 423).
 — zimtsäure 407.
 Dithymol, Dibenzoat (H 137).
 Dithymolyläthan, Dibenzoat (H 137).
 Ditolenylhydrazidin (H 496).
 Ditolhydroxamsäure (H 478, 492).
 Ditolhydroxamsäureäthyläther (H 478, 494).
 Ditolubenzyl- s. a. Bismethylbenzyl-.
 Ditolubenzylmalonsäure (H 943).
 Ditolulyl-disulfid (H 474, 507).
 — glycerinsäureäthylester (H 464, 476, 485).
 — glycerinsäuremethylester (H 464, 476, 485).
 — hydrazin 331 (H 467, 478, 494).
 Ditolulyl-hydroxylamin (H 478, 492).
 — peroxyd (H 464).
 — weinsäurediäthylester (H 464, 476, 485).
 — weinsäuredimethylester (H 464, 476, 485).
 Ditolyl-äthancarbonsäure (H 687).
 — äthylendicarbonsäure 678, 679.
 — benzylessigsäure (E I 310).
 — dicarbonsäure und Derivate (E I 406).
 — essigsäure 478 (H 685).
 — essigsäureäthylester 478 (H 685).
 — essigsäureamid 478.
 — essigsäuremethylester (H 685).
 — fumarsäuredimethylester 679.
 — maleinsäure 678, 679.
 — maleinsäuredimethylester 679.
 — malonsäurediäthylester 672 (H 940).
 — malonsäuredimethylester (H 940).
 — methandicarbonsäure (E I 409).
 — propandicarbonsäure (H 943).
 — propionsäure (H 687).
 Ditrityl-benzoylglycerin 122.
 — nitrobenzoylglycerin 265.
 Divanillyl-acetondibenzoat 144.
 — disulfid, Dibenzoat (H 142).
 Divanillylidenacetondibenzoat 146.
 Dixyllylmalonsäure (H 943).
 Dizimthydroxamsäure 392 (H 590).
 Dodecyl-cyclohexylessigsäure 29.
 — cyclohexylmalonsäurediäthylester 553.
 — cyclopentenyläthylessigsäure 62.
 — cyclopentenyläthylmalonsäurediäthylester 575.
 — cyclopentenylessigsäure 61.
 — cyclopentenylmalonsäurediäthylester 574.
 — cyclopropylmethylessigsäure 29.
 — cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester 553.
 Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure 55, 56.
 — carbonsäureamid 55, 56.
 — carbonsäurechlorid 55.
 — essigsäure 56.
 Dodekanaphthen-säure 22 (E I 20).
 — säuremethylester 23 (E I 20).
 Dokosenylbenzamid (H 205).
 Dulcit-benzoat (E I 78).
 — dibenzoat (E I 78).
 — hexabenzoat (H 146; E I 78).
 — hexacinnamat 389.
 — hexakischlorbenzoat (E I 140).
 — hexakisnitrobenzoat (H 146; E I 160).
 Durohydrochinondibenzoat 116.
 Durolcarbonsäure (H 564).
 Durylsäure 361 (H 554; E I 215).
 Durylsäure-amid (H 555).
 — nitril (H 555).
 Durylsäure (H 555).
 E.
 Eikosanaphthensäure (E I 22).
 Eisenbenzoat 86 (H 108; E I 61).
 Eksantalsäure (H 89, 90).
 Elemolbenzoat 95 (E I 66).

Embelin-dibenzoat 141.
 — dibenzoatdioxim 141.
 — dibenzoatdisemicarbazon 142.
 Emodin-anthranolmethylethertribenzoat (E I 78).
 — dibenzoat 146 (H 162).
 — methyletherbenzoat (H 161; E I 86).
 — methyletherdibenzoat (H 162; E I 86).
 — tribenzoat (E I 86).
 Endomethylen- s. Methylen-.
 Enneachlordiphenylcarbonsäure (E I 280).
 Epibornylbenzoat 95.
 Epicampholensäure 43.
 Epicampholensäurenitril 43.
 Epicholestanol, Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ aus — vgl. 580.
 Epicyanilsäure, Tetrabenzoylderivat 213.
 Epiergostanol, Dicarbonsäure $C_{28}H_{48}O_4$ aus — vgl. 580.
 Epikoprostanol, Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ aus — vgl. 580.
 Epikoprosterinbenzoat vgl. 103.
 Epitruixillsäure 691.
 Epitruixillsäure-dimethylester 691.
 — methylester 691.
 Ergostanol, Dicarbonsäure $C_{28}H_{48}O_4$ aus — vgl. 580.
 Ergostanolbenzoat vgl. 103.
 Ergostenolbenzoat vgl. 104.
 Ergosterinbenzoat vgl. 106.
 Ergosterincinnamat vgl. 389.
 Erythrit-dibenzoat (H 143).
 — tetrabenzoat (H 144).
 — tribenzoat (H 144).
 Essigsäure- s. a. Acet-, Acetyl-.
 Essigsäure-benzoesäureanhydrid 146 (H 163).
 — cuminsäureanhydrid (H 547).
 — dehydrocamphersäureanhydrid 564.
 — diphenyladipinsäureanhydrid (H 942).
 — diphenylmethandicarbonsäureanhydrid (H 929).
 — jodosbenzoesäureanhydrid (H 364).
 — methylphenylglutarsäureanhydrid (H 886).
 — nitrobenzoesäureanhydrid (H 380; E I 152).
 — zimtsäureanhydrid 390 (H 586).
 Esterenolate (Konstitution) 297 Anm.
 Eudesmiasäure 422.
 Eudesmiasäuredibromid 422.
 Eugenol-benzoat 117 (H 135; E I 74).
 — cinnamat (H 586; E I 231).
 — cuminat (H 547).
 — dibromid, Benzoat (H 134).
 — nitrobenzoat (H 373, 380, 392; E I 160).
 — toluat (H 484).
 Eupittondibenzoat (H 163).

F.

Fenchenilansäure 47 (E I 39).
 Fenchocamphersäure 539 (H 764; E I 334, 335, 336, 337, 338).
 Fenchocamphersäure, Derivate (E I 335, 336, 337, 338, 339).
 Fenchocamphoceansäure (H 62).

Fenchol, saures Phthalat 593, 594 (H 800; E I 360).
 Fencholensäure (H 67, 73; E I 35, 36).
 Fencholensäure, Derivate (H 67, 68; E I 36).
 Fencholensäurehydrochlorid (H 31).
 Fencholsäure (H 32; E I 16, 17).
 Fencholsäure-äthylamid 16.
 — äthylester (H 32).
 — äthylimidchlorid 16.
 — amid 15 (H 32; E I 16, 17).
 — anhydrid (E I 16, 17).
 — chlorid (H 32; E I 16).
 — isoamylester (H 32).
 — methylester (H 32).
 — nitril 16 (E I 17).
 Fenchon, Dibenzoat der Dioxyverbindung $C_{10}H_{18}O_2$ aus — (E I 71).
 Fenchonitril (H 67; E I 36).
 Fenchonitril-hydrobromid (E I 16).
 — hydrochlorid (E I 16).
 — hydrojodid (E I 16).
 Fenchonoximbenzoat 201, 202.
 Fenchyl-alkohol, saurer Phthalsäureester 593, 594 (H 800; E I 360).
 — benzoat (H 115).
 — chlorbenzoat 227.
 — nitrobenzoat 260 (E I 158).
 Flavaspidsäuretribenzoat (H 163).
 Flavopurpurindibenzoat (H 161; E I 86).
 Fluoranthencarbonsäure (H 711; E I 307).
 Fluorbenzamid (E I 136, 137).
 Fluorbenzaminooessigsäure (H 333, 334).
 Fluorbenzoesäure 220 (H 333; E I 136, 137).
 Fluorbenzoesäure-äthylester 220, 221 (H 334; E I 136, 137).
 — chloramid (E I 136).
 — menthylester (E I 136, 137).
 — methylester (H 333; E I 136, 137).
 Fluor-benzonitril 220, 221 (E I 138).
 — benzoylchlorid (E I 136, 137).
 — benzoylglycin (H 333, 334).
 — benzoyloxybenzaldehyd 133.
 — benzylbenzoesäure 472.
 — dibromhydrozimtsäure (E I 203).
 — dibromphenylpropionsäure (E I 203).
 — diphenylmethancarbonsäure 472.
 Fluorencarbonsäure 481 (H 690; E I 291).
 Fluorencarbonsäure- s. a. Diphenylenessigsäure-.
 Fluorencarbonsäure-äthylester 482 (H 691; E I 292).
 — essigsäure (E I 412).
 — methylester 482 (H 690).
 — nitril 481 (H 690).
 — propionsäure 678 (E I 413).
 Fluorendicarbonsäure (H 944).
 Fluorenessigsäure 487 (E I 298).
 Fluorenessigsäure- s. a. Diphenylenpropionsäure-.
 Fluorenessigsäurenitril 487.
 Fluorenon-benzoylhydrazon 215.
 — benzoylimid 169.
 — oximbenzoat (H 290).
 Fluoren-propionsäure 489 (E I 301).
 — propionsäurechlorid 489.

Fluorensäure (H 690).
 Fluorenyl-benzoat (E I 70).
 — diphenylcarbonsäure (H 721).
 — essigsäure 487 (E I 298).
 — hydrozimsäure 507.
 Fluorenyliden-benzamid 169.
 — essigsäure 494.
 — essigsäurenitril (E I 305).
 — malonsäuredinitril 692.
 Fluorenyl-propionsäure 489 (E I 301).
 — zimsäure 508.
 — zimsäureäthylester 508.
 Fluorhippursäure (H 333, 334).
 Fluormethylbenzoesäure (H 497).
 Fluornitro-benzamid 274.
 — benzoessäure 274 (H 400; E I 164, 165).
 — benzoessäureäthylester 274.
 — benzoylchlorid 274.
 — phenylbenzoat 97.
 Fluor-phenylacrylsäure 395 (H 594; E I 237).
 — phthalsäure 603.
 — phthalsäurediäthylester 603.
 — toluylsäure (H 497).
 — zimsäure 395 (H 594; E I 237).
 — zimsäureäthylester 395.
 — zimsäuremethylester 395 (E I 237).
 Formaldehyd- s. a. Methylen-.
 Formaldehyd-cyanhydrin, Benzoat (E I 88).
 — hydratacetatbenzoat (H 146).
 — hydratdibenzoat (H 147; E I 79).
 — hydrochloridbenzoat 127 (H 147).
 — phenacetylhydrazon (H 446).
 Formhydroxamsäurebenzoat (H 297).
 Formyl-acetylaceton, Benzoat der Enolform (H 155).
 — benzamid (H 213).
 — benzoylharnstoff (H 216).
 — benzoylhydroxylamin (H 297).
 — campher, Benzoat der Enolform 133 (H 150).
 — chloridoximbenzoat (H 297).
 — fluoren, Benzoat der Enolform (H 127).
 — fluorenbenzoylhydrazon (E I 130).
 — menthon, Benzoat der Enolform (H 150).
 Fructose, Benzoessäure-Derivate vgl. 146.

G.

Galaktosepentabenzoat vgl. 146.
 Gallodiacetophenontribenzoat (E I 85).
 Gallusaldehydtribenzoat 141.
 Gentisinaldehyddibenzoat 137.
 Geraniol, saurer Phthalsäureester (H 800).
 Geranyl-benzoat (H 115).
 — dinitrobenzoat 282.
 Gingergrasöl, Carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$ aus — vgl. 48.
 Glucoheptitheptabenzoat (H 146).
 Glucose, Benzoessäure-Derivate vgl. 146.
 Glutacondialdehyd, Benzoat der Enolform 130.
 Glycerinacetat-benzoatnitrobenzoat 266.
 — bisnitrobenzoat 266.
 — dibenzoat (H 140).
 Glycerinbenzoat 121 (H 140).

Glycerinbenzoat-bisnitrobenzoat 267.
 — dichlorbenzoat 229.
 — dinitrat (H 141).
 — nitrobenzoat 266.
 Glycerinbis-dihydrochaulmoogroat 28.
 — dihydrohydnocarpoatdihydrochaulmoogroat 28.
 — nitrobenzoat 266 (H 392).
 — nitrobenzoatniträt (H 392).
 — triphenylmethylätherbenzoat 122.
 — triphenylmethyläthernitrobenzoat 265.
 Glycerin-brombenzoat 234.
 — chlorhydrinbisnitrobenzoat 264.
 — chlorhydrincinnamat s. Chlorpropylen-glykocinnamat.
 — chlorphenylätherdibenzoat (H 140).
 — cinnamat (H 231).
 — dibenzoat 122 (vgl. E I 76).
 — dibenzoatniträt (H 141).
 — dibenzoatnitrobenzoat 266, 267.
 — dibromhydrinbenzoat 90.
 — dibromhydrinnitrobenzoat 259.
 — dibutyratbenzoat (H 140).
 — dichlorhydrindinitrobenzoat s. 280.
 — dichlorhydrinnitrobenzoat 258, 259 (H 391).
 — dihydrohydnocarpoatbisdihydrochaulmoogroat 29.
 — dihydrohydrinnitrobenzoat 259.
 — dimethylätherbenzoat 122.
 — dimethyläthernitrobenzoat 265.
 — dinitrobenzoat 283.
 — diphenylätherbenzoat (H 140).
 — distearatbenzoat (H 140).
 — distearatnitrobenzoat 256, 266.
 — jodhydrinbisnitrobenzoat 264.
 — jodhydrindibenzoat 110.
 — methylätherbisnitrobenzoat 266.
 — myristinatdibenzoat (H 140).
 — nitrobenzoat 265.
 — nitrobenzoatdinitrat (H 392).
 — octadecylätherbisnitrobenzoat 266.
 — palmitatbisnitrobenzoat 266.
 — palmitatdibenzoat (H 140).
 — phthalate, polymere 598 (vgl. H 803).
 — triabietinat 432.
 — tribenzoat 122 (H 140; E I 76).
 — trichaulmoogroat 60.
 — triphenylmethylätherdibenzoat 122.
 — trisdihydrochaulmoogroat 29.
 — trisdihydrohydnocarpoat 26.
 — trisnitrobenzoat 251 (H 392).
 Glycylhippursäureamid (H 245).
 Glycylnitrilphthaloylsäure 601.
 Glykoheptiheptabenzoat (H 146).
 Glykol- s. a. Äthylenglykol-.
 Glykol-aldehydoxymethylacetal, Tribenzoat 128.
 — dibenzoat 109 (H 129).
 — hydroxamsäurebenzoat 210.
 — phthalate, polymere 597.
 Glyoxalbisbenzoylhydrazon (H 322).
 Glyoxalnitrobenzoylosazon (E I 157).
 Glyoxylsäureäthylesterdiphenylacetylhydrazon 471.
 Glyptale 598.

Gorlisäure 70.
 Gorlisäureamid 70.
 Guacamphol (H 753).
 Guajacol- s. a. Brenzcatechinmethyläther-.
 Guajacol-benzoat 112 (H 130).
 — cinnamat 389 (H 585).
 — dinitrobenzoat 283.
 — nitrobenzoat (H 392).
 Guanidino-äthylalkohol, Tribenzoylderivat 173.
 — äthylbenzoat 151.
 Guanylfthalamidsäure (H 812).
 Gurjuresinolbenzoat 95.
 Gynocardsäure (E I 45).

II.

Hedragansäuremethylester 448.
 Hemellitylsäure (H 531; E I 209).
 Hemimellitsäure 712 (H 976; E I 428).
 Hemimellitsäure-äthylester (H 977).
 — dimethylester (H 977; E I 428).
 — dimethylesteräthylester (H 977).
 — dimethylesterchlorid (H 977).
 — methylester (H 976).
 — triäthylester (H 977).
 — trimethylester (H 977; E I 428).
 Hendekanaphthensäure 21 (H 38; E I 19).
 Hendekanaphthensäure-äthylester 21 (H 39).
 — amid (H 39).
 — chlorid 21 (E I 20).
 — methylester 21 (H 39; E I 20).
 Heptacarbonsäuren 742 (H 1011).
 Heptadecylbenzamid (H 204; E I 98).
 Heptanaphthencarbonsäure 12 (H 21; E I 11).
 Heptan-diölbzenzoat 111.
 — diölbisnitrobenzoat 264.
 — pentol, Pentabenzoat (H 145).
 Heptenylbenzoat 94 (H 114).
 Heptylbenzoat 93.
 Heptylcyclohexyl-äthylester 27.
 — äthylmalonsäurediäthylester 551.
 — buttersäure 27.
 — essigsäure 25.
 — malonsäurediäthylester 549.
 — propylester 28.
 — propylmalonsäure 553.
 — propylmalonsäurediäthylester 553.
 — valeriansäure 28.
 Heptylcyclopentenyl-äthylester 57.
 — äthylmalonsäurediäthylester 573.
 — essigsäure 56.
 — malonsäurediäthylester 572.
 Heptylcyclopentyl-äthylester 27.
 — äthylmalonsäurediäthylester 551.
 — buttersäure 27.
 — essigsäure 24.
 — malonsäurediäthylester 549.
 Heptyl-cyclopropylmethylester 23.
 — cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester 548.
 — dinitrobenzoat 281.
 — hexahydrobenzylester 26.

Heptyl-hexahydrobenzylmalonsäurediäthylester 550.
 — hexahydrophenäthylester 27.
 — hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 551.
 — methoxybenzoyloxyphenäthylketon 138.
 — methoxybenzoyloxystyrylketon 138.
 Heterobetulenolbisbrombenzoat vgl. 234.
 Heterobetulin-bisbrombenzoat vgl. 234.
 — dibenzoat vgl. 118.
 Hetol (H 579, 580).
 Hexabenzoyl-mannit 126 (H 145; E I 78).
 — oxydihydrodinaphthyl (H 146).
 — oxydinaphthyl (H 146).
 Hexabromesorcincinnamylein (H 581).
 Hexacarbonsäuren 738 (H 1006; E I 441).
 Hexachlor-cyclohexancarbonsäure (H 9; E I 6).
 — hexahydrobenzoesäure (H 9; E I 6).
 — hexahydrobenzoesäureamid (H 9).
 — hexahydrobenzoesäurechlorid (E I 6).
 — hexahydrobenzoesäurenitril (H 9).
 — hexindiol, Dibenzoat (E I 71).
 — naphthalindicarbonsäure (H 919).
 — naphthalsäure (H 919).
 — truxillsäure (H 955, 957).
 Hexacinnamoyl-dulcit 389.
 — mannit (E I 231).
 Hexadecyl- s. Cetyl-.
 Hexadienoktcarbonsäure-hexaäthylester 743.
 — oktaäthylester 743.
 Hexahydro-anthracencarbonsäure (H 669).
 — benzalvaleriansäure (E I 43).
 — benzaminoessigsäureäthylester 7 (E I 5).
 Hexahydrobenzoesäure 6 (H 7; E I 5).
 Hexahydrobenzoesäure-äthylamid 7.
 — äthylester 7 (H 8; E I 5).
 — amid (H 9).
 — anhydrid (H 8).
 — chlorid (H 9; E I 5).
 — isoamylester (E I 5).
 — mentylester (H 8).
 — methylester (H 8; E I 5).
 — myrtenolester (E I 5).
 — nitril (H 9; E I 6).
 — phenylester 7.
 — propylester (H 8).
 Hexahydrobenzonaphthyl-essigsäure 446.
 — propionsäure 447.
 Hexahydrobenzoyl-alaninäthylester 7.
 — aminoessigsäure (E I 5).
 — chlorid 7 (H 9; E I 5).
 — milchsäureäthylester 7.
 Hexahydrobenzyl-buttersäure 20.
 — caprinsäure 27.
 — capronsäure 23.
 — caprylsäure 25.
 — hexahydrophenäthylester 58.
 — hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 573.
 — malonsäure 531 (H 743).
 — malonsäurediäthylester 531 (H 744).
 — önanthsäure 24.
 — pelargonsäure 26.
 — valeriansäure 21.
 Hexahydrocuminsäure (H 30).

Hexahydro-diphenylcarbonsäure 420, 421 (H 631).

- hippursäure (E I 5).
- hippursäureäthylester 7 (E I 5).
- hippursäureamid (E I 5).
- hippursäuremethylester (E I 5).
- homoisophthalsäure (H 739).
- homophthalsäure 527.
- homophthalsäurediäthylester 527.
- homophthalsäuredimethylester 527.
- hydrozimtcarbonsäure 532.
- isophthalsäure 522, 523 (H 732, 733; E I 317).

- isophthalsäurediäthylester 523.
- mellsäure (H 1007).

Hexahydrophenäthyl-capronsäure 24.

- malonsäure 541.
- malonsäurediäthylester 541.

Hexahydrophenyl- s. a. Cyclohexyl-.

Hexahydro-phenylendiessigsäure 533 (H 744).

- phenylendiessigsäurediäthylester 533.
- phenylessigsäure 9 (H 14; E I 7).
- phenylpropionsäure (H 82; E I 45).

Hexahydrophthalsäure 521, 522 (H 730, 731, 732; E I 317).

Hexahydrophthalsäure-amid 521 (H 731).

- diäthylester 521, 522.
- dihydrazid 522.

- methylester 521, 522 (H 731, 732).

Hexahydroterephthalsäure 523, 524 (H 733, 734; E I 317).

Hexahydroterephthalsäure-bisbenzalhydrazid (E I 318).

- bisisopropylidenhydrazid (E I 317).
- bisoxybenzalhydrazid (E I 318).
- diäthylester 524.
- diazid (E I 318).
- dihydrazid (E I 317); Bisacetessigester= derivat (E I 318).
- dimethylester (E I 317).
- dimethylester (H 734; E I 317).
- diphenylester (H 734).
- disemicarbazid (E I 318).
- methylester (E I 317).

Hexahydrothiobenzoessäuremethylester (E I 6).

Hexahydrotoluylsäure 10, 11, 12 (H 15, 17, 18, 19; E I 8, 9, 10).

Hexahydrotoluylsäure-äthylester 11, 12 (H 16, 19).

- amid 11, 12 (H 15, 16, 18, 19).
- chlorid 11 (H 16).
- methylester 10, 11, 12 (H 16).
- nitril (E I 8, 9, 10).

Hexahydro-trimellitsäure (E I 426).

- xylsäure (H 23, 24, 25).

Hexakisbrombenzoyl-hexahydroindochinon= anthren vgl. 235.

- inosit (E I 144).
- mannit (E I 144).

Hexakis-chlorbenzoyldulcit (E I 140).

- nitrobenzoyldulcit (E I 160).

Hexamethyl-dicyclopentyldicarbonsäure (H 781).

- diphenyldicarbonsäure (E I 411).

Hexamethylen-cyclopropandicarbonsäure 568.

- glykol, Dibenzozat (H 129); hochmole= kularer Phthalsäureester 597.

- korksäure 547.

- malonsäure 525.

Hexanaphthencarbonsäure (H 11).

Hexanondioxim, Dibenzozat (H 295).

Hexantrion-dioxim dibenzozat (vgl. H 295).

- trioximtribenzozat (vgl. H 295).

Hexantrioxim, Tribenzozat (H 295).

Hexenalbenzoylhydrazon (E I 129).

Hexenol, Benzozat (E I 65); Phenylacetat (E I 174); saures Phthalat 588 (E I 357).

Hexyl-benzozat 93 (H 113).

- benzylessigsäureamid 372.

- benzylessigsäurenitril 372.

Hexylcyclohexyl-äthylessigsäure 96.

- äthylmalonsäurediäthylester 550.

- butylessigsäure 28.

- butylmalonsäurediäthylester 553.

- capronsäure 28.

- essigsäure 24.

- malonsäurediäthylester 548.

- propylessigsäure 27.

- propylmalonsäure 552.

- propylmalonsäurediäthylester 552.

- valeriansäure 27.

Hexylcyclopentenyl-äthylessigsäure 57.

- äthylmalonsäurediäthylester 573.

- buttersäure 57.

- essigsäure 55.

- malonsäurediäthylester 570.

Hexylcyclopentyl-äthylessigsäure 25.

- äthylmalonsäure 550.

- äthylmalonsäurediäthylester 550.

- buttersäure 25.

Hexylcyclopropylmethyl-essigsäure 22.

- malonsäurediäthylester 547.

Hexyldinitrobenzozat 281.

Hexylenaldehydnitrobenzoylhydrazon (E I 157).

Hexylhexahydro-benzylessigsäure 25.

- benzylmalonsäurediäthylester 549.

- phenäthylessigsäure 26.

- phenäthylmalonsäurediäthylester 550.

Hexyl-methoxybenzoyloxyphenäthylketon 138.

- naphthylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 363).

- nitrobenzoylaminopropylarsonsäure 254.

- phenylacrylsäurenitril 422.

- phenylessigsäurenitril (H 571).

Hinokisäure 70.

Hipparaffin 169 (H 208; E I 100).

Hippenyl- s. a. Benzaminomethyl-.

Hippenylbenzoylharnstoff (E I 105).

Hippenylcarbamidsäure-äthylester (H 208; E I 100).

- benzylester (H 208).

- chlorid (H 208).

- methylester (H 208; E I 100).

Hippenylisocyanat (H 209; E I 101).

Hippenylureido-äthylendiisocyanat (E I 101).

- äthylendiurethan (E I 101).

- bernsteinsäure (E I 100).

- Hippenylureidobornsteinsäure-bisbenzalhydr-
azid (E I 101).
— bisbenzhydrazid (E I 134).
— bisisopropylidenhydrazid (E I 101).
— bissalicylaldehydazid (E I 101).
— diäthylester (E I 100).
— diazid (E I 101).
— dihydrazid (E I 100).
— dimethylester (E I 100).
Hippenylureidoessigsäure-äthylester
(E I 100).
— azid (E I 100).
— benzaldehydazid (E I 100).
— hydrazid (E I 100).
Hippur-aldehyd (H 210).
— amid 176 (H 236; E I 109).
— azid (H 247).
Hippuricase 175.
Hippuroflavin (H 231).
Hippuroflavin-anilid (H 232).
— bismethylanilid (H 233).
— diamid (H 232).
— dianilid (H 232).
— diphenol (H 232).
— toluid (H 233).
— xyloid (H 233).
Hippursäure 174 (H 225; E I 107).
Hippursäure-äthylamid 176.
— äthylester 176 (H 230).
— allylamid (H 236; E I 109).
— amid 176 (H 236; E I 109).
— azid (H 247).
— benzylester 176 (H 234).
— bromallylamid (H 236).
— bromphenacylester 176.
— brompropylamid (H 236).
— butylester (H 234).
— chlorid 176 (H 235; E I 109).
— diäthylamid 176.
— dibrompropylamid (H 236).
— hydrazid (H 246).
— isoamylester (H 234).
— isobutylester (H 234).
— methylester (H 230; E I 109).
— nitril (H 246; E I 111).
— nitrobenzylester (E I 109).
— oxyphenylester (H 234, 235).
— phenylester (H 234).
— ureid (H 236).
Hippurylalanin (H 240).
Hippurylalanin-äthylester 177 (H 240).
— amid (H 240).
— azid (H 241).
— hydrazid (H 241).
— isoamylester (H 240).
— methylester (H 240).
Hippurylalanylalanin (H 240).
Hippurylalanylalanin-äthylester (H 240).
— azid (H 241).
— hydrazid (H 241).
— isoamylester (H 240).
— methylester (H 240).
Hippurylamino-äthylalkohol, Hippursäure-
ester (E I 109).
— buttersäure (H 241, 243).
Hippurylamino-buttersäureäthylester (H 241,
243).
— buttersäureamid (H 241).
— buttersäureazid (H 242).
— buttersäurehydrazid (H 242, 243).
— buttersäuremethylester (H 241).
— butyrylamino-buttersäure (H 241).
— butyrylamino-buttersäureäthylester (H 242).
— butyrylamino-buttersäureazid (H 242).
— butyrylamino-buttersäurehydrazid (H 242).
— essigsäure 177 (H 237); Derivate s. bei
Hippurylglycin.
Hippurylaminomethyl-acetylarnstoff (E I 110).
— benzoylarnstoff (E I 110).
— hydantoinensäure (E I 110).
— hydantoinensäureäthylester (E I 110).
— hydantoinensäureamid (E I 110).
— hydantoinensäureazid (E I 110).
— hydantoinensäurebenzaldehydazid (E I 110).
— hydantoinensäurehydrazid (E I 110).
— isocyanat (E I 110).
Hippurylamino-propionsäure (E I 110).
— propylcarbaminsäureäthylester (H 245).
— propylcarbaminsäurebenzylester (H 245).
— propylcarbaminsäuremethylester (H 245).
Hippurylasparaginsäure (H 243).
Hippurylasparaginsäure-bisbenzaldehydazid
(H 245).
— bisbenzoylhydrazid (H 328).
— bisisopropylidenhydrazid (H 245).
— bissalicylaldehydazid (H 245).
— diäthylester (H 243).
— diamid (H 243).
— diazid (H 245).
— dihydrazid (H 244).
— dimethylester (H 243).
Hippurylasparagyl-bisasparaginsäurebis-
benzaldehydazid (H 244).
— bisasparaginsäuredihydrazid (H 244).
— bisglycinäthylester (H 243).
— diasparaginsäure (H 244).
Hippuryl-benzamid 190 (H 265).
— benzhydrazid s. Benzaminoacetylbenz-
hydrazid.
— brenzcatechin (H 234).
— chlorid 176 (H 235; E I 109).
— cyanessigsäureäthylester (E I 117).
— dialanylalanin (H 241).
— diglycylglycin 177 (H 238).
— diglycylglycinäthylester (H 238).
— diglycylglycinazid (H 239).
— diglycylglycinhydrazid (H 239).
Hippurylglycin 177 (H 237).
Hippurylglycin-äthylester 177 (H 237; E I 110).
— amid (H 237).
— azid (H 240; E I 110).
— hydrazid (H 239).
— methylester 177.
Hippurylglycyl-glycin 177 (H 237).
— glycinäthylester 177 (H 238).
— glycinazid (H 239).
— glycinhydrazid (H 239).
— glykolylglycylglycinäthylester (H 237).
Hippurylglykolyl-glycinäthylester (H 235).
— glycylglycinäthylester (H 235).

Hippuryl-glykolsäureäthylester (H 235).

- guanidin 176.
- harnstoff (H 236).
- hydrazin (H 246).
- hydrochinon (H 235).
- isoserin (H 243).
- isoserinäthylester (H 243).
- leucinäthylamid 178.
- leucinäthylester 178.
- leucylglycin 178.
- leucyleucin 178.
- malonsäurediäthylester (E I 116).
- pentaglycylglycinäthylester (H 239).
- resorcin (H 235).
- tetraglycylglycin 177 (H 238).
- tetraglycylglycinäthylester (H 239).
- triglycylglycin 177 (H 238).
- triglycylglycinäthylester (H 238).
- triglycylglycinhydrazid (H 239).
- valin 178.

Histozym 175.

Hofmannsche Reaktion (H 92).

Homocampfersäure (H 765; E I 324).

Homobrenzcatechin-dibenzoat (H 133).

— dicinnamat 389 (H 586).

Homocampheramidsäure (H 766).

Homocampfersäure 543 (H 765, 768).

Homocampfersäure-äthylester 543 (H 766).

— äthylesternitril 544 (H 767).

— äthylesterphenylester 543.

— amidnitril 544.

— benzylester (H 766).

— chloridnitril 544.

— diäthylester 543 (H 766).

— dibenzylester (H 766).

— glykoldibenzoat 111.

— methylesternitril 543 (H 767).

— nitril 543 (H 767).

— phenylester 543.

— tolylesternitril 544.

Homo-caronsäure 525.

— chaulmoograsäure 61.

— chaulmoograsäurenitril 61.

— cholin, Benzoat 152; Phenylessigsäureester (E I 175).

— cocasäure (H 611; E I 252).

— cuminsäure (H 561; E I 218).

— eugenolbenzoat 117.

— fenchonsäure (E I 340).

— hydnocarpussäure 57.

— isococasäure (H 612).

— isomuscarin, Dibenzoat 155 (H 177).

— isophthalsäure (H 860).

— isophthalsäuredinitril (H 860).

— norcamphersäure (E I 318).

— phthaläthylestersäure 618 (H 858).

— phthalamidsäure (H 859).

— phthalmethylestersäure (H 858).

Homophthalsäure 617 (H 857; E I 379).

Homophthalsäure-äthylester 618 (H 858).

— amid 618 (H 859).

— diäthylester 618 (H 858; E I 379).

— dimethylester (H 858).

— dinitril (H 859).

— methylester (H 858).

Homophthalsäure-methylesteramid (H 859).

— nitril 618 (H 859).

Homopinocampfersäure 544.

Homopinocampfersäurediäthylester 545.

Homotanacetogendicarbonsäure (H 764).

Homotanacetondicarbonsäure (H 764).

Homoterephthalamidsäure (H 861).

Homoterephthalsäure (H 861).

Homoterephthalsäure-amid (H 861).

— amidnitril (H 861).

— amidoximnitril (H 861).

— amidoximnitrilbenzoat (H 861).

— bisamidoxim (H 862).

— bisamidoximdiacetat (H 862).

— bisamidoximdibenzoat (H 862).

— diäthylester (H 861).

— diamid (H 861).

— dinitril 618 (H 861).

— nitril (H 861).

Honigsteinsäure s. Mellitsäure.

Humulohydrochinontetrabenzoat 144.

Hydnocarpussäure 57 (H 79; E I 44).

Hydnocarpussäure-äthylester 57 (H 79).

— amid (H 80).

— methylester 57 (H 79).

Hydnocarpyl-essigsäure 58.

— malonsäurediäthylester 574.

Hydratropaaldehyd-benzoylhydrazon (H 321).

— nitrobenzoylhydrazon (H 388).

Hydratropaalkoholbenzoat 103 (E I 69).

Hydratropasäure 348 (H 524; E I 206).

Hydratropasäure-äthylester 348 (H 525).

— amid 348 (H 525).

— bromid 348.

— chlorid (H 525).

— menthylester (H 525).

— methylester (H 525).

— nitril 348 (H 525; E I 206).

Hydrazin-benzoat (H 107).

— dicarbonsäurebisbenzhydrazid (E I 132).

Hydrindanol, Nitrobenzoat 260; saures

Phthalat 592.

Hydrindencarbonsäure 411 (H 620).

Hydrindencarbonsäure-äthylester (E I 257).

— amid 412 (H 620).

— chlorid 411 (H 620).

— hydrazid (E I 257).

— methylester (H 620).

— nitril 412.

Hydrindendicarbonsäure (H 904; E I 391).

Hydrindenpropionsäure 419.

Hydrindonaphthencarbonsäure (H 620).

Hydrindyl-äthylmalonsäurediäthylester 648.

— buttersäure 421.

— buttersäurechlorid 421.

— essigsäure (E I 262).

— essigsäure, Derivate (E I 262, 263).

Hydrindylidenessigsäureäthylester (E I 271).

Hydrindyl-isobornsteinsäure (E I 395).

— methylbenzoesäure 492.

— methylmalonsäure (E I 395).

— propandicarbonsäurediäthylester 648.

— propionsäure 419 (E I 264).

— propionsäureamid 420.

— propionsäurechlorid 420.

Hydrindylpropionsäurenitril 420.
 Hydro- s. a. Dihydro-, Tetrahydro- usw.
 Hydrobenzoin-benzoat (H 136).
 — dibenzoat 119 (H 136, 137).
 Hydrobenzursäure (H 227).
 Hydrobenzylursäure (H 227).
 Hydrobornylencarbonsäure 52 (H 77; E I 42).
 Hydrobrom-pulegensäuremethylester 16.
 — teresantalsäuremethylester (E I 38).
 Hydrocamphencarbonsäure (E I 40).
 Hydrocampheryl-essigsäure 545 (H 768).
 — malonsäure 707 (H 975).
 Hydrochinon-acetatbenzoat (E I 73).
 — acetatnitrobenzoat (H 380).
 — allylätherbenzoat 113.
 — benzoat 113 (H 132; E I 73).
 — bisnitrobenzoat 265 (H 380).
 — bisphenylcinnamat (H 692).
 — dibenzoat 114 (H 132).
 — dichaulmoogroat 59.
 — dicinnamat (E I 231).
 — methylätherbenzoat 113.
 — tolylätherbenzoat 114.
 Hydrochlor-bicycloeksantalsäuremethylester (H 79).
 — carvoxim, Benzoat (H 288).
 — fencholensäure (H 31).
 — pulegensäuremethylester 16 (H 33; E I 18).
 — teresantalsäure (H 75).
 — teresantalsäuremethylester (E I 38).
 Hydrocinnamenyl-acrylsäure 412 (H 621; E I 258).
 — isocrotonsäure (H 628).
 Hydrocinnamoin-dibenzoat (H 139).
 — dicinnamat 389.
 Hydrocinnamoyl- s. a. Phenylpropionyl-
 Hydrocinnamoyl-äpfelsäurediäthylester 340.
 — asparaginsäurediäthylester 341.
 — carvoxim (E I 199).
 — chlorid 340 (H 511; E I 199).
 — cholin 340.
 — leucylglycin 341.
 Hydrocinnamyl- s. a. Phenylpropyl-
 Hydrocinnamylbenzoat 102.
 Hydro-cotoinbenzoat 142 (H 159; E I 85).
 — difenchencarbonsäure (E I 224).
 — fenchencarbonsäure (E I 43).
 — ginkgolnitrobenzoat 262.
 — juglontribenzoat (H 143).
 — mellitsäure (H 1007).
 — pinencarbonsäure 50 (H 77; E I 41, 42).
 — pinencarbonsäureanhydrid 51 (H 77; E I 41, 42).
 — pyromellitsäure (H 996).
 Hydrotropiliden-carbonsäure (H 81).
 — carbonsäuretetraabromid (H 14).
 Hydrourushiol-bisdinitrobenzoat (E I 167).
 — dibenzoat (E I 74).
 Hydroxylaminbenzoat 83 (H 107; E I 59).
 Hydroxylaminomethylpentanon, Benzoat (H 295).
 Hydrozimtcarbonsäure 622 (H 872, 873; E I 382).
 Hydrozimthydroxamsäure (H 512).

Hydrozimthydroxamsäure-acetat (H 512).
 — benzoat (H 512).
 Hydrozimtnitrolsäure (E I 199).
 Hydrozimtsäure 337 (H 508; E I 196).
 Hydrozimtsäure-äthylester 339 (H 511; E I 198).
 — amid 340 (H 511; E I 199).
 — amidin 341.
 — amylester (H 511; E I 198).
 — anhydrid 340.
 — azid (H 513).
 — benzalhydrazid (H 513).
 — benzoylamid s. Benzoylhydrozimtsäureamid.
 — benzylester 339 (H 511).
 — bornylester (H 511).
 — bromphenacylester 340.
 — carbonsäure 622 (H 872, 873; E I 382).
 — carbonsäurediäthylester 622.
 — carbonsäuredimethylester 622.
 — chlorid 340 (H 511; E I 199).
 — cyclohexylester 339 (E I 198).
 — diäthylamid 340.
 — dicarbonsäure (H 981).
 — dimethylamid (H 512).
 — fluorid (E I 199).
 — hydrazid (H 512).
 — iminoäthyläther 341.
 — isoamylester (H 511).
 — isopropylester 339 (E I 198).
 — isopropylidenhydrazid (H 513).
 — menthylester 339 (H 511; E I 199).
 — methylamid (H 512).
 — methylcyclohexylester (E I 198, 199).
 — methylester 338 (H 510; E I 198).
 — myrtenylester (E I 199).
 — nitril 341 (H 512; E I 199).
 — nitrobenzylester (E I 199).
 — oxyäthylester (E I 199).
 — oxybenzalhydrazid (H 513).
 — peroxyd 340.
 — propylester 339 (H 511; E I 198).
 — thymylester 339.
 Hyposantonige Säure (H 632).

I.

Idrylcarbonsäure (H 711; E I 307).
 Imino-benzylbenzoylhydrazin (H 329).
 — benzyliminomethylbenzylhydrazin (H 495).
 — methylbenzylbenzoylhydrazin (H 495).
 — methylbenzyltoluylhydrazin (H 496).
 Indandiolidibenzoat 117.
 Indencarbonsäure 439 (E I 268).
 Indencarbonsäure-äthylester 439 (E I 268).
 — amid 439.
 — benzoylhydrazid 440.
 — benzylidenhydrazid 439.
 — cinnamylidenhydrazid 440.
 — diacetylhydrazid 440.
 — dibenzoylhydrazid 440.
 — hydrazid 439.
 — methylbenzylidenhydrazid 440.
 — methylester 439 (E I 268).

- Indencarbonsäure-nitril (E I 268).
 — nitrobenzylidenhydrazid 440.
 — salicylidenhydrazid 440.
 Indenyl-acetonitril (E I 271).
 — buttersäurenitril (E I 272).
 — butylencarbonsäurenitril (E I 279).
 — cyanbuttersäureäthylester (E I 399).
 — cyanessigsäure (E I 398).
 — cyanessigsäureäthylester (E I 398).
 — cyanisomylelessigsäureäthylester (E I 399).
 — cyanisocapronsäureäthylester (E I 399).
 — cyanisovaleriansäureäthylester (E I 399).
 — cyanpropionsäureäthylester (E I 398).
 — cyanvaleriansäureäthylester (E I 399).
 — essigsäure (H 643).
 Indenylidenessigsäure (H 666).
 Indenyl-indencyanessigsäureäthylester (E I 420).
 — propionsäurenitril (E I 272).
 — valeriansäurenitril (E I 273).
 Indoin (H 637).
 Infracampholensäure (H 61).
 Infracampholensäure-amid (H 61).
 — amid, Dibromid (H 29); Hydrobromid (H 29).
 — dibromid (H 29).
 — nitril (H 61).
 Inosit-dimethyläthertetrabenzoat (H 146).
 — hexabenzoat (H 146; E I 79).
 — hexacinnamat (E I 232).
 — hexakisbrombenzoat (E I 144).
 — hexakisnitrobenzoat (E I 154).
 — methylätherpentabenzoat (E I 78).
 — methylätherpentacinnamat (E I 232).
 — pentabenzoat (E I 79).
 — pentacinnamat (E I 232).
 — pentakisnitrobenzoat (E I 154).
 — tetrabenzoat (E I 78).
 Iretoltribenzoat (H 144).
 Iridolbenzoat (H 142).
 Isatronsäure (H 710).
 α -Isatropasäure (H 958; E I 416).
 β -Isatropasäure (H 958; E I 417).
 γ -Isatropasäure (= α -Truxillsäure) 686 (H 952; E I 415).
 δ -Isatropasäure (= β -Truxinsäure) 679 (H 951; E I 415).
 ϵ -Isatropasäure (= γ -Truxillsäure) 687 (H 956; E I 416).
 Isatropasäure-äthylester (H 958; E I 417).
 — diäthylester (H 958).
 — dichlorid (E I 416).
 Isoabietinsäure 424 Anm.
 Isoäthylphenylitaconsäure (H 910).
 Isoallobilobiliansäure vgl. 712.
 Isoamyl-acetalylbenzamid (H 211).
 — benzamid (E I 98).
 — benzoat 92 (H 113; E I 64).
 — benzoylaminoacetal (H 211).
 — benzylmalonsäurediäthylester 637.
 — cinnamat 387 (E I 229).
 — cyclohexylidenacetonitril 55.
 — dibenzoylhydrazin 218 (H 326).
 — dinitrobenzoat 281.
 Isoamylidendibenzoat (H 148).
 Isoamyl-nitrobenzamid 252.
 — nitrobenzoylaminobuttersäureäthylester 273.
 — nitrolsäure, Benzoat (H 298).
 — phenylbenzylelessigsäurenitril (H 689).
 — phenylelessigsäurenitril (H 569).
 — phenylthioacetamid 317.
 — phthalamidsäure (H 810).
 — thiobenzamid 291.
 Isoapiololbenzoat 125.
 Isobenzil 119 (H 138; E I 75).
 Isobisisopropylphenylfulgensäure (H 962).
 Isoborneol, saures Phthalat 594 (H 801; E I 360).
 Isobornylbenzoat 95 (H 116).
 Isobromdihydrocamphylsäure (H 61).
 Isobutenylmethyltetrahydrophenäthylcyclopropan-carbonsäure 373.
 — carbonsäureäthylester 373.
 Isobutyl-acetaldehydbenzoylhydrazon (E I 129).
 — benzamid (H 203; E I 97).
 — benzoat 91 (H 113; E I 64).
 — benzoldicarbonsäure (H 888).
 — benzoylharnstoff (H 216).
 — benzylmalonsäurediäthylester 637.
 — cinnamat 387 (H 583).
 — dibenzoylhydrazin 218 (H 326).
 — dinitrobenzoat 281.
 — isophthalsäure (H 888).
 — methoxybenzoyloxyphenäthylketon 138.
 — oxybenzaminobutan (E I 99).
 — phenylbernsteinsäure 637.
 — phenylbernsteinsäuredinitril 637.
 — phenylcyanacetamid 635.
 — phenylelessigsäure 369 (E I 220).
 — phenylelessigsäureamid 369.
 — phenylmalonsäureamidnitril 635.
 — phenylthioacetamid 317.
 — styrylcarbinolbenzoat 104.
 — styrylcarbinolnitrobenzoat 263.
 — thiobenzamid 291.
 — zimtsäure (H 630).
 Isobutyrylhydroxamsäurebenzoat 208.
 Isobutyryl-benzoylhydroxylamin 208.
 — phenacetylhydroxylamin (E I 178).
 Isocamphancarbonsäure 50 (vgl. E I 40).
 Isocamphenansäure (E I 40).
 Isocamphenilansäure 47 (H 74; E I 39).
 Isocampheramidsäure (E I 333).
 Isocampherchinon, Benzoat der Enolform (H 150).
 Isocamphersäure (H 744, 762, 763; E I 324, 333, 334).
 Isocamphersäure-äthylester (H 763).
 — amid (E I 333).
 — diäthylester (H 763; E I 333).
 — diamid (E I 334).
 — dichlorid (E I 333).
 — dimethylester (E I 333).
 — methylester (E I 333).
 — methylesteramid (E I 334).
 Isocamphocamphersäure 540 (E I 339).
 Isocampholsäure 19, 20 (H 37).

Isocampholsäure-äthylamid 19.
 — äthylester 19 (H 37).
 — amid 19, 20 (H 38).
 — amyloester (H 37).
 — chlorid 19, 20 (H 37).
 — isobutylester (H 37).
 — isopropylester (H 37).
 — methylester (H 37).
 Isocapronamidoxim, Benzoat (H 298).
 Isocarvoxim, Benzoat (H 289).
 Isocedrylbenzoat (H 116).
 Isochaulmoograsäure 58.
 Isocholidansäure vgl. 737.
 Isocinnamalessigsäure 440.
 Isococasäure (= β -Truxinsäure) 679 (H 951; E I 415).
 β -Isococasäure (= δ -Truxinsäure) 684 (H 952; E I 415).
 Isodehydroapocampfersäure (H 777).
 Isodehydrocamphersäure 564 (H 779; E I 345).
 Isodextropimarsäure 433 Anm.
 Isodihydrosantinsäure (H 646).
 Isodiphensäure 663 (H 926).
 Isodurocarbonensäure (H 564).
 Isodurylsäure 360 (H 552, 553, 554; E I 214).
 Isodurylsäure-amid 360 (H 553).
 — nitril 360 (H 553; E I 215).
 Isoeugenol-benzoat 117 (H 135).
 — dibromid, Benzoat 116.
 — diiodid, Benzoat 116.
 Isofenchocampfersäure 539 (H 764; E I 334, 335, 336, 337, 338).
 Isofenchocampfersäure, Derivate (E I 335 bis 339).
 Isofencholauronolsäure (E I 33).
 Isofencholsäure (H 38).
 Isofenchosäure (H 764; E I 334).
 Isofenchylalkohol, neutrales Phthalat (E I 360); saures Phthalat (H 800).
 Isogeraniumsäure (H 65; E I 35).
 Isogeraniumsäure-amid (H 65).
 — nitril (H 65).
 Isoheptyldinitrobenzoat 281.
 Isohexenyltetrahydrophthalsäure 579.
 Isohexyl-benzamid (E I 98).
 — cyclohexendicarbonensäure 570.
 — dinitrobenzoat 281.
 Isohexylidenbenzhydrazid (E I 129).
 Isohexyltetrahydrophthalsäure 570.
 Isohydro-benzoinbenzoat (H 137).
 — benzoinbenzoat 119 (H 137).
 — mellitsäure (H 1007).
 — pyromellitsäure (H 996).
 Isoinosittetrabenzoat (E I 79).
 Isokreosol-benzoat 115.
 — cinnamat (H 585).
 Isolauronolsäure (H 56; E I 33).
 Isolauronolsäure, Derivate (H 58, 59).
 Isolauronolsäure-dibromid (H 27).
 — hydrobromid (H 27).
 Isolithobiliansäure vgl. 712.
 Isolongifolsäure 69.
 Isolongifolsäuremethylester 69.
 Isomenthol, saures Phthalat 592 (E I 359).
 Isomenthonoximbenzoat 201.

Isomethylphenylitaconsäure (H 907).
 Isonaphthoesäure (H 656; E I 276).
 Isonaphtholsulfid, Benzoat 118, 288; Dibenzoat 118, 288.
 Isonitro-bromphenylacetamid 314 (E I 184).
 — bromphenylacetonnitril (E I 185).
 — phenylacetamid 313 (H 457).
 — phenylacetonnitril 313 (H 457; E I 184).
 — phenylcyanmethan 313 (H 457; E I 184).
 — phenylessigsäureäthylester 313 (H 457).
 Isonitroso- s. a. Oximino-.
 Isonitroso-acetessigsäureäthylesterbenzoylhydrazon (H 328).
 — acetonazin, Dibenzoat (H 290).
 — acetonbenzoylhydrazon (E I 130).
 Isonitrotolylacetonnitril 349, 350 (H 528, 529).
 Isooctyldinitrobenzoat 281.
 Isophenyl-essigsäure 294 (H 429, 430).
 — essigsäuretrishydrobromid (H 13).
 — itaconsäure (H 900).
 Isophthalacencarbonensäure (H 720).
 Isophthal-äthylestersäure (E I 371).
 — amidsäure (E I 372).
 — dihydroxamsäure (H 836); Dibenzoat (H 836; E I 372).
 — methylestersäure (E I 371).
 Isophthalonitril (H 836).
 Isophthalsäure 608 (H 832; E I 371).
 Isophthalsäure-äthylester (E I 371).
 — äthylesteramidoxim (H 837).
 — äthylesternitril (H 835).
 — amid (E I 372).
 — amidnitril (H 836).
 — amidoxim (H 837).
 — bisacetalylamid (H 835).
 — bisamidoxim (H 837).
 — bisbenzylhydrazid (H 837).
 — bisdiäthylamid 609.
 — bishydroxylamid (H 836); Dibenzoat (H 836; E I 372).
 — bisiminoäthyläther (H 835).
 — bisiminomethyläther (H 835).
 — bisisopropylidenhydrazid (H 837).
 — bisnitrobenzylester (E I 372).
 — diäthylester (H 834; E I 372).
 — diamid (H 834; E I 372).
 — diamidin (H 836).
 — diazid (H 837; E I 372).
 — dichlorid 609 (H 834; E I 372).
 — dihydrazid 609 (H 837).
 — dimethylester 609 (H 834; E I 371).
 — dinitril (H 836).
 — diphenylester (H 834).
 — methylester (E I 371).
 — methylesteramid (E I 372).
 — methylesterchlorid (E I 372).
 — methylesternitril (H 835).
 — nitril 609 (H 835; E I 372).
 Isophthalyl (Bezeichnung) (H 3).
 Isophthalyl-bisaminoacetal (H 835).
 — bisaminoessigsäure (H 835).
 — chlorid 609 (H 834; E I 372).
 — diglycin (H 835).
 Isoprensäure (H 775).
 Isoprensäurediäthylester (H 776).

- Isopropenyl-benzoesäure 411 (H 618; E I 257).
 — benzoessäuremethylester (H 618).
 — benzolcarbonsäure 411 (H 618; E I 257).
 — benzolsulfonsäure, polymere (H 543).
 — cyclohexancarbonensäure (E I 34).
 — cyclohexencarbonensäure (H 85; E I 47).
 — cyclopropancarbonensäure 32.
 — cyclopropancarbonensäurechlorid 32.
 — cyclopropandicarbonensäure (H 775).
 Isopropylamylcarbinol, saurer Phthalsäure-
 ester (E I 354).
 Isopropylbenzal- s. a. Cuminal-.
 Isopropyl-benzalmalonsäure (H 910).
 — benzhydrylcarbinolbenzoat 107.
 — benzoat (H 112; E I 63).
 — benzoessäure 359 (H 546; E I 213); Derivate
 s. bei Cuminsäure.
 Isopropylbenzol-carbonsäure 359 (H 546;
 E I 213).
 — dicarbonensäure (H 884; E I 386).
 — dipropionsäure (H 890).
 Isopropylbenzoyl- s. a. Cuminoyl-.
 Isopropylbenzoyl-asparagin 360.
 — semicarbazid 173.
 Isopropylbenzyl- s. a. Cuminyl-.
 Isopropylbenzyl-benzoat 103.
 — benzoessäure (E I 291).
 — cyanessigsäureäthylester (E I 388).
 — cyanid 364 (E I 216).
 — essigsäure (H 565).
 Isopropylbenzyliden- s. Cuminal-.
 Isopropyl-benzylmalonsäurediäthylester 636.
 — bicyclohexancarbonensäure 47.
 — butendicarbonensäure 530.
 — butendicarbonensäurediäthylester 530.
 — butylcarbinol, saurer Phthalsäureester
 (E I 354).
 — chlorphenylzimtsäurenitril (H 704).
 — cinnamat 387.
 — cuminalbernsteinsäure (H 911).
 — cyclohexadiencarbonensäure (H 84, 85).
 — cyclohexancarbonensäure (H 30).
 — cyclohexancarbonensäure, Derivate
 (H 30, 31).
 — cyclohexandiol, Dibenzoat (E I 71).
 — cyclohexanol, Benzoat (E I 65); saures
 Phthalat 591, 592.
 — cyclohexanon, Benzoat des Oxims (E I 123).
 — cyclohexencarbonensäure (H 63).
 — cyclohexenylidenessigsäure (H 87).
 — cyclopentancarbonensäure (H 26; E I 13).
 — cyclopentancarbonensäure, Derivate (H 26;
 E I 13).
 — cyclopentanol, saures Phthalat 591.
 — cyclopentenyllessigsäure 43.
 — cyclopentenylmalonsäure 567.
 — cyclopentylidenessigsäure (E I 36).
 Isopropylcyclopropan-carbonsäure (H 12).
 — carbonssäureessigsäure 530 (H 743; E I 320).
 — carbonssäureessigsäurediäthylester 530
 (E I 320).
 — carbonssäureessigsäuredimethylester 530
 (E I 320).
 — carbonssäurepropionsäure (H 764).
 — dicarbonensäure (H 738).
 Isopropyl-decylcarbinol, saurer Phthalsäure-
 ester (E I 356).
 — dibenzoylhydrazin 217.
 — dinitrobenzoat 280.
 Isopropyldiphenyl-carbonsäure (E I 290).
 — dicarbonensäure (H 940).
 — essigsäure 480 (E I 291).
 — essigsäureanhydrid (E I 291).
 — essigsäurebenzylester 480.
 — essigsäurenitril 480 (E I 291).
 — methancarbonensäure (E I 291).
 Isopropyl-hexylcarbinol, saurer Phthalsäure-
 ester (E I 355).
 — hydrocinnamat 339 (E I 198).
 — hydrozimtsäure 370 (H 565, 566;
 E I 222).
 — hydrozimtsäurenitril 370.
 Isopropyliden-benzhydrazid 215 (H 321).
 — benzylidenbernsteinsäure (H 915).
 — bisbenzoyloxyphenyläther (H 131).
 — brombenzhydrazid (H 351, 354).
 — chlorbenzhydrazid (H 339).
 — chlorphenacethydrizid (E I 179).
 — cuminylidenbernsteinsäure (H 916).
 — cyclopentancarbonensäure (E I 32).
 — dibenzoat (H 147).
 — dinitrobenzhydrazid (H 415).
 — diphenylmethylenbernsteinsäure (H 961).
 — fluorenylidenbernsteinsäure (H 964).
 — malonsäurediphenyllessigsäureanhydrid
 (E I 281).
 — methylbenzylidenbernsteinsäure (H 915,
 916).
 — nitrobenzhydrazid (H 375, 388, 399).
 Isopropyl-isophthalsäure (H 884; E I 386;
 s. a. H 18, 425 Anm.).
 — isophthalsäureamid (E I 386).
 — naphthalincarbonensäure 461.
 — naphthalindicarbonensäuredimethylester 655.
 — naphthoesäure 461.
 — naphthoesäuremethylester 461.
 — naphthylbenzoat 105.
 — nitrobenzoat 258 (H 391).
 — octylcarbinol, saurer Phthalsäureester
 (E I 356, 357).
 Isopropylphenyl-acetamid 364 (E I 216).
 — acetonitril 364 (E I 216).
 — acrylsäure (H 629).
 — benzoat 102 (H 122).
 — bernsteinsäure 635 (H 889).
 — bernsteinsäureäthylesteramid 636.
 — bernsteinsäureäthylesternitril 636.
 — bernsteinsäuredinitril 635.
 — bernsteinsäurenitril 635 (H 889).
 — bromessigsäure (H 561).
 — buttersäure 372.
 — buttersäurechlorid 372.
 — butylencarbonensäure (H 631).
 — carbinol, saures Phthalat 595.
 — chloressigsäure (H 561).
 — cyanacetamid 634.
 — cyanpropionsäure 635 (H 889).
 — cyanvinyllessigsäure 890 (vgl. H 911).
 Isopropylphenyllessigsäure 364, 365 (H 559,
 561; E I 216, 218).

Isopropylphenylessigsäure-äthylester 365 (H 561).
 — amid (H 561).
 — benzylester 366.
 — butylester 365.
 — cumylester 366.
 — isoamylester 366.
 — isobutylester 366.
 — isooctylester 366.
 — isopropylester 365.
 — methylester 365 (H 561).
 — methylheptylester 366.
 — propylester 365.
 Isopropylphenyl-glutaconsäurenitril 890 (vgl. H 911).
 — isobornsteinsäure (H 890).
 — isobornsteinsäureäthylesternitril (H 889).
 — isobornsteinsäureamid (H 889).
 — isobornsteinsäureamidnitril (H 890).
 — isophthalsäure (H 940).
 — itaconsäure (H 911).
 — keton, Benzoat der Enolform (E I 69).
 — malonitril 634.
 — malonsäureamidnitril 634.
 — methacrylsäure (H 631).
 — propancarbonsäure 372.
 — propionsäure 370 (H 565, 566; E I 222).
 — propylencarbonsäure (H 631).
 — propylendicarbonsäure (H 911).
 — zimtsäure (H 704).
 Isopropylstilbencarbonsäure (H 704).
 — thiobenzamid (H 551).
 — tolylessigsäure (H 566).
 — zimtsäure 417 (H 629; E I 263).
 — zimtsäureäthylester 418.
 — zimtsäureamid (H 629).
 — zimtsäurechlorid 418 (H 629).
 Isopulegensäure (H 69; E I 36).
 Isopulegol, saures Phthalat 593.
 Isosantensäure (H 740).
 Isosantinsäure (H 669).
 Isoteresantalsäure (E I 48).
 Isothiobenzamid-äthyläther 291 (H 426).
 — benzyläther (H 426).
 — isoamyläther (H 426).
 — phenyläther (H 426).
 Isothujonoximbenzoat (H 288).
 β -Isotruixillsäure (= β -Truxinsäure) 679 (H 951; E I 415).
 δ -Isotruixillsäure (= δ -Truxinsäure) 684 (H 952; E I 415).
 ζ -Isotruixillsäure (= ζ -Truxinsäure) 681 (E I 415).
 Isovaleraldehyd-cyanhydrin, Benzoat s. Benzoyloxyisocaproensäurenitril.
 — hydratdibenzoat (H 148).
 Isovaleriansäurebenzoesäureanhydrid (H 164).
 Isovalerophenonbenzimid (E I 102).
 Isovalerylbenzamid (E I 104).
 Isovalerylzimtsäureamid (E I 234).
 Isovanillinbenzoat 137 (H 155).
 Isoxylylsäure (H 534; E I 210).
 Isozimtsäure 393 (H 572, 591, 592; E I 235).

Isozingeron-benzoat 137.
 — benzoatsemicarbazon 137.
 Isuvitinsäure s. Homophthalsäure (vgl. H 857).

J.

Jod-äthylbenzamid (H 202).
 — amylbenzamid (H 204; E I 98).
 — benzalbisbutylsulfid 293.
 — benzalmalonsäure (H 895).
 — benzamid (H 364, 366, 367).
 — benzamidin 200.
 — benzaminoessigsäure (H 364, 366, 367).
 — benzaminobutan 166 (H 203).
 — benzaminoessigsäure 239, 240 (H 364, 366, 367).
 — benziminomethyläther (H 271).
 Jodbenzoesäure 239, 240 (H 363, 365, 366; E I 148, 149).
 Jodbenzoesäure-äthylester 239, 240 (H 364, 366, 367; E I 148, 149).
 — anhydrid (E I 149).
 — brombenzylester 240.
 — menthylester (H 364, 366, 367; E I 148, 149).
 — methylester (H 364, 365, 367).
 — octylester 239.
 Jodbenzonitril 241 (H 366).
 Jodbenzoyl-bromid 240.
 — chlorid 239, 240 (H 364, 366, 367).
 — glycin 239, 240 (H 364, 366, 367).
 — oxyacetophenon 133.
 — oxyanthrachinon 140.
 — oxybenzaldehyd 133.
 — oxybutadienaldehyd 130.
 — oxyptadienal 130.
 — oxytoluol 100.
 — salicylaldehyd 133.
 Jod-benzylcyanid (H 454).
 — benzylidenbisbutylsulfid 293.
 — benzylidenmalonsäure (H 895).
 — benzylmalonsäure (H 871).
 — brenzcatechinmethylätherbenzoat (H 131).
 — butylbenzamid 166 (H 203).
 — camphancarbonsäure (E I 43).
 — camphenilylessigsäure 49.
 — cycloheptylessigsäure (H 22).
 — cyclohexandicarbonsäure (H 737).
 — cyclohexanolbenzoat (H 114).
 — cyclohexylessigsäure (H 15).
 — cyclopentylisobuttersäure (H 26).
 — cyclopropandicarbonsäure 514.
 — dibenzoyloxypropan 110.
 — dimethylbenzoesäure (H 534; E I 209).
 — dimethylbenzonitril (H 533).
 — dimethylbicycloheptanessigsäure 49.
 — dinitrophenylmalonsäurediäthylester (H 856).
 — guajacolbenzoat (H 131).
 — hexahydroterephthalsäure (H 737).
 — hippursäure 239, 240 (H 364, 366, 367).
 — hydrozimtsäure (H 521).
 — isophthalsäure 610 (H 839; E I 372).
 — isophthalsäurediäthylester 610.

REGISTER

Jod-isophthalsäuredimethylester 610 (E I 373).
 — kresolbenzoat 100.
 — lauroxyloxypropylbenzamid 167.
 — methoxybenzoyloxypropan 110.
 Jodmethyl-benzamid (E I 195).
 — benzhydrazid (E I 196).
 — benzoessäure (H 480, 500, 501; E I 191, 195, 196).
 — benzoessäureäthylester 322.
 — benzonitril 323, 326, 334 (H 501; E I 196).
 — cyclopentanisobuttersäurenitril (E I 16).
 — cyclopentylisobuttersäurenitril (E I 16).
 — phenylbenzoat 100.
 — terephthalsäure (H 863).
 Jodnaphthalindicarbonssäure (H 920).
 Jodnaphthalsäure (H 920).
 Jodnaphthoesäure (E I 276).
 Jodnitro-benzamid (H 410).
 — benzoessäure 278 (H 409, 410; E I 166).
 — benzoessäureäthylester 278 (H 409, 410).
 — benzoessäuremethylester 278 (H 410, 411).
 — benzoylchlorid (H 410).
 — isophthalsäure (H 840).
 — methylbenzoessäure (H 505).
 — phenylacetamid 315.
 — phenylbenzoat 98.
 Jodnitrosobenzoessäure (H 370).
 Jodnitrotoluylsäure (H 505).
 Jodo-benzoessäure 239, 240 (H 364, 365, 366).
 — nitrobenzoessäure (H 410).
 Jodoso-benzoessäure 239 (H 363, 365, 366; E I 148).
 — benzoessäureanhydrid (H 364).
 — isophthalsäure (H 839).
 — methylbenzoessäure (H 501).
 — nitrobenzoessäure (H 409, 410, 411).
 — nitrobenzoessäuremethylester (H 410).
 — nitromethylbenzoessäure (H 506).
 — nitrotoluylsäure (H 506).
 — terephthalmethylestersäure (H 850).
 — terephthalsäure (H 850).
 — terephthalsäuremethylester (H 850).
 — toluylsäure (H 501).
 Jodoxy-benzaminopropan 167.
 — propylbenzamid 167.
 Jodphenacylbenzoat 133.
 Jodphenylacrylsäure 401 (H 602, 603; E I 243, 244).
 Jodphenylacrylsäure- s. Jodzimtsäure-.
 Jodphenyl-buttersäure (H 540).
 — crotonsäure (E I 253).
 — essigsäure (H 454; E I 182).
 — propionsäure (H 521).
 — sulfoncyanformaldoximbenzoat (H 299).
 Jodphthalsäure 605 (H 822, 823; E I 367).
 Jodphthalsäure-diäthylester 605 (H 823; E I 367).
 — dimethylester (E I 367).
 Jodpropylbenzamid (H 203).
 Jodpropylenglykol-bisnitrobenzoat 264.
 — dibenzoat 110.
 — methylätherbenzoat 110.
 Jod-resorcinbenzoat 113.
 — stearoyloxypropylbenzamid 167.

Jod-suberylessigsäure (H 22).
 — terephthalmethylestersäure (H 850).
 — terephthalsäure (H 850).
 — terephthalsäuredimethylester (H 850; E I 377).
 — terephthalsäuremethylester (H 850).
 — thiobenzamid 292.
 — thiobenzoessäureamid 292.
 — thymochinonoximbenzoat (H 294).
 — tolamidin 331.
 — tolunitril (H 501).
 — toluylsäure (H 480, 500, 501; E I 191, 195, 196; s. a. H 454).
 — toluylsäureäthylester 322.
 — trimethylbicycloheptancarbonssäure (E I 43).
 — trimethylcyclopentancarbonssäure (H 29; E I 14).
 — xylylsäure (H 534).
 — xylylsäurenitril (H 533).
 Jodyl- s. Jodo-.
 Jodzimtsäure 401 (H 602, 603; E I 243, 244, 245).
 Jodzimtsäure-äthylester 401, 402.
 — amid (E I 243, 244).
 — chlorid (E I 243).
 — methoxyphenylester (E I 244).
 — methylester (E I 243, 244, 245).
 — tolylester (H 602).
 Jonegencicarbonssäure (H 888).
 Joniregentricarbonssäure (H 983).
 Jonirigentricarbonssäure (H 983).

K.

Kalium-benzoat 84 (H 107; E I 60).
 — phenylessigester 297.
 Keto- s. a. Oxo-.
 Ketoamyrinbenzoat 135.
 Kobaltbenzoat 86 (H 108; E I 61).
 Kohlensäure-äthylesterbutylesteroximbenzoat 210.
 — äthylesterisoamylesteroximbenzoat 210.
 — äthylesterpropylesteroximbenzoat 210.
 — bisbenzhydrazid (E I 132).
 — diäthylesterbenzoylimid (E I 106).
 — diäthylesteroxyimid, Benzoat (E I 128).
 — dimethylesterbenzoylimid (E I 106).
 Koprostanol, Dicarbonssäure $C_{27}H_{46}O_4$ aus — vgl. 580.
 Koprosterin-benzoat vgl. 103.
 — cinnamat vgl. 388.
 Kreosol-benzoat 115 (H 133).
 — benzoat, Dibromderivat 115.
 Kresolbenzeindibenzoat 125.
 Kresolbenzoat 98, 99 (H 119, 120; E I 67, 68).
 Kresorcin-benzoat (H 133).
 — dibenzoat (H 133).
 Kresoxyäthyl-benzamid (H 205).
 — phthalamidsäure (H 810).
 Kresylbenzoat s. Tolylbenzoat.
 Kupferbenzoat 84 (H 107; E I 60).

L.

Lacthydroxamsäure, Benzoat (E I 128).
 Lacthydroximsäure, Benzoat (E I 128).
 Lävopimarsäure 432; s. a. 424.
 Lävopimarsäure-äthylester 433.
 — isoamylester 433.
 — isopropylester 433.
 — methylester 433.
 Lanthanbenzoat (H 108).
 Laricinolsäure 424.
 Laricinsäure 424.
 Laurinsäurebenzhydrazid (E I 131).
 Laurolansäure (E I 13).
 Laurolensäure 40 (H 56; E I 32).
 Lauronolsäure 40 (H 55, 56; E I 32).
 Lemongrasöl, Carbonsäure $C_{10}H_{18}O_2$ aus —
 vgl. 48.
 Leucinsäurenitril, Benzoat (E I 89).
 Leukoaurintribenzoat (H 143).
 Leukonaphthazarinnitrobenzoylhydrazon
 (E I 164).
 Limonennitrosochlorid, Benzoat (H 288).
 Linalool, saurer Phthalsäureester (H 800;
 E I 359).
 Lithiumbenzoat 83 (H 107; E I 59).
 Lithobiliansäure vgl. 711.
 Lithobiliansäure vgl. 716.
 Longifolsäure 69, 69 Anm.
 Longifolsäure, Carbonsäure $C_{10}H_{14}O_2$ aus — 64.
 Longifolsäuremethylester 69.
 Longiforsäure 572.
 Longiforsäure-anhydrid 572.
 — dimethylester 572.
 Lubanol-benzoat 124.
 — dibenzoat 124.
 Lucidol (H 180).
 Lupendioldibenzoat 118.
 Lupeol-benzoat 105 (H 125).
 — cinnamat 389 (H 585; E I 231).
 Lysursäure 193 (H 267).

M.

Maclurinpentabenzoat (H 163).
 Magnesiumbenzoat 85 (H 107).
 Malonhydroxamsäureamidoxim, Dibenzoat
 (H 299).
 Malonsäure-amidoxim, Benzoat (H 299).
 — biamidoxim, Dibenzoat (H 299).
 — nitrilamidoxim, Benzoat (H 299).
 Manganbenzoat 86 (H 108; E I 61).
 Mannit-äther, Dekabenzoat (H 145).
 — dibenzoat 126 (H 145; E I 78).
 — hexabenzoat 126 (H 145; E I 78).
 — hexacinnamat (E I 231).
 — hexakisbrombenzoat (E I 144).
 — tetraacetatdibenzoat 126.
 — tetrabenzoat (E I 78).
 — tribenzoat 126.
 Melissylbenzoat (E I 65).
 Mellitsäure 741 (H 1008; E I 443).
 Mellitsäure-hexaäthylester (H 1010).
 — hexachlorid (H 1010).

Mellitsäure-hexamethylester (H 1010).
 — pentamethylester (H 1010).
 — tetramethylester (E I 444).
 — triamid (E I 444).
 Mellophanensäure vgl. 730 (H 997; E I 435).
 Menaphthyl- s. a. Naphthylmethyl-.
 Menaphthylessigsäure 459 (H 668; E I 279).
 Menthadien-carbonsäure (H 87; E I 49).
 — dicarbonsäure (H 789).
 — essigsäure 67.
 Menthan-carbonsäure 21 (H 38; E I 19).
 — carbonsäurenitril 21.
 — dicarbonsäure (H 768).
 Menthen-carbonsäure (H 76).
 — dicarbonsäure (H 780).
 — dion, Dibenzoat des Dioxims (vgl. H 291).
 — dioxim, Dibenzoat (H 291).
 — essigsäure 53 (H 78).
 — essigsäureäthylester 53 (H 78).
 Menthenon, Benzoat des Oxims (vgl. H 288).
 Menthenoxim, Benzoat (H 288).
 Menthenylbenzoat (H 115).
 Menthol, saurer Phthalsäureester 592 (H 799;
 E I 358, 359); saurer Terephthalsäureester
 (E I 375).
 Menthon, Benzoat der Enolform (H 115).
 Menthonoxim-benzoat 201 (H 287; E I 124).
 — nitrobenzoat 273.
 Menthyl-benzoat 94 (H 115; E I 65, 66).
 — cinnamat 387 (H 583; E I 230).
 — essigsäure 21 (H 39).
 — hydrocinnamat 339 (H 511; E I 199).
 Menthyliden-propionsäure 55.
 — propionsäureäthylester 55.
 Menthylinitrobenzoat 245, 249, 260 (H 372, 378,
 391; E I 152, 154, 158).
 Mercapto-äthylphthalamidsäure (E I 364).
 — campher, Benzoat (H 423).
 — propylphthalamidsäure (E I 364).
 Mesitoylchlorid 360.
 Mesityl- s. a. Trimethylphenyl-.
 Mesityl-benzoat 103.
 — dibromessigsäure 368.
 Mesitylen-carbonsäure 360 (H 553; E I 214).
 — dicarbonsäure 632 (H 884).
 — dicarbonsäuredinitril 632 (H 884).
 Mesitylensäure 354 (H 536; E I 210).
 Mesitylensäure-äthylester (H 536).
 — amid 354 (H 536).
 — chlorid (H 536; E I 210).
 Mesitylentricarbonsäuretrinitril (H 983).
 Mesityl-essigsäure 368 (H 563; E I 219).
 — oxim, Benzoat (H 287).
 — oxydoximbenzoat (vgl. H 287).
 Meso-äthylbenzylbernsteinsäure (H 889).
 — apocampfersäure (H 741 Z. 3 v. u.).
 — campfersäure (H 762).
 — camphopyrsäure (H 741 Z. 3 v. u.).
 — diphenyladipinsäure 672 (H 941; E I 409).
 — hydrobenzoinidibenzoat 119 (H 136).
 Mesoinosit- s. Inosit-.
 Mesomethylbenzylbernsteinsäure (H 886).
 Methandisulfonsäure-amidbenzoylamid
 (E I 120).
 — bisbenzhydrazid (E I 135).

Methenyldianthron, Benzoat der Enolform (H 154).

Methionsäure-amidbenzoylamid (E I 120).

— bisbenzhydrazid (E I 135).

Methoäthenyl- s. Isopropenyl-.

Methoäthyl- s. Isopropyl-.

Methobutyl- s. Isoamyl-.

Methoxy-acethydroxamsäurebenzoat 210.

— acetoxybenzaldehydhydrobromid, Benzoat (E I 84).

— äthoxybenzoyloxyallylbenzol 124.

— äthoxybenzylbenzoat (E I 77).

— amylbenzamid (H 206).

— benzaldehydbenzoylhydrazon 216.

— benzaldoximbenzoat 207 (H 296).

— benzaminostyrol 171.

— benzildioximbenzoat 208.

— benziloximbenzoat 208.

— benzochinondibromidoxim, Benzoat (H 296).

— benzoinbenzoat 139.

— benzoylbenzaldoxim 207.

— benzoylbenzoin 139.

Methoxybenzoyloxy-acetophenon (H 155; E I 84).

— äthan (H 129).

— äthylbenzol 115.

— allylbenzol 117 (H 135; E I 74).

— anthracen 120 (E I 75).

— anthrachinon 142, 143.

— benzalacetone 138.

— benzalacetophenon 139, 140 (E I 84).

— benzaldehyd 137 (H 155; E I 83).

— benzophenon (H 156).

— benzylacetone 137 (E I 84).

— benzylalkohol (E I 77).

— benzylidenacetone 138.

— benzylidenacetophenon 139, 140 (E I 84).

— butenylbenzol 117.

— butylbenzol 116.

— chalkon 139, 140 (E I 84).

— cinnamylbenzoat 124.

— dibenzyl (E I 75).

— dibrompropylbenzol 116.

— diiodpropylbenzol 116.

— dimethylnaphthalin (E I 75).

— diphenylpropylen (H 148).

— isopropenylbenzol (H 135).

— methylbenzol 115 (H 133).

— methylbenzophenon 139.

— naphthalin (E I 75).

— oxodiphenylacenaphthen (H 158).

— oxopentadien (H 154).

— phenanthrenchinon (H 160).

— phenylbutanol 123.

— phenyldecanon 138.

— phenyldodecanon 138.

— phenylheptanon 138.

— phenylhexanon 137.

— phenylnonanon 138.

— phenyloctanon 138.

— phenylpentanon 137.

— phenylundecanon 138.

Methoxybenzoyloxy-propenylbenzol 117 (H 135).

— propylbenzol (H 134; E I 74).

— propylquecksilberhydroxyd 157.

— stilben (E I 75).

— toluol 115 (H 133).

Methoxy-benzoylzimtaldoxim 207.

— benzylbenzoat (E I 74).

— chinondibromidoxim, Benzoat (H 296).

— cuminoyloxyd.oxodiphenylbutylen (H 547).

— cyclohexylbutanolbenzoat 111.

Methoxydibenzoyloxy-benzaldehyd 141.

— benzhydrol (E I 78).

— benzophenon 142 (H 160).

— dibenzylidenacetone 143.

— diphenylmethan (H 143).

— methylanthrachinon (H 162; E I 86).

Methoxy-dimethylbenzophenonoximbenzoat 207.

— methylcyclohexanonoximbenzoat (vgl. H 296).

— methylcyclohexanonoxim, Benzoat (H 296).

— nitrobenzoyloxydiäthylaminopropan 270.

— nitrobenzoyloxydibenzyl (E I 160).

— nitrobenzoyloxypropylquecksilberhydroxyd 270.

— nitrobenzoyloxystilben (E I 160).

— phenäthylidenbenzamid 171.

— phenoxybenzoyloxycyanbuttersäureäthylester 150.

— phenylbutanolbenzoat 116.

— phenyloxystyrylketon, Benzoat (E I 84).

— propionhydroxamsäurebenzoat 210.

— propionsäurebenzoylhydroxylamid 210.

— salicylaldehyd, Benzoat (E I 83).

— styrylbenzamid 171.

— tetralon 889.

— tetralonoxim 889.

— tetralonsemicarbazone 889.

— tribenzoyloxybenzol (H 144).

— tribenzoyloxydesoxybenzoin 144.

— tribenzoyloxystilben 125.

— zimtaldoximbenzoat 207.

Methyl-acetoacetylbenzamid (H 260).

— acetoacetylphenolbenzoat 138.

— acetylcyclohexen, Benzoat des Oxims (E I 124).

— acetylvaleriansäure (E I 31).

Methyläthyl-benzamid 165 (H 202).

— benzoessäurenitril (H 551).

— benzolcarbonsäurenitril (H 551).

— benzoylaminobutylketon (E I 103).

— benzoylaminobutylketonoxim (E I 103).

— benzoyloxydimethylbutylamin (H 176).

— benzylcyanid 363.

— benzylessigsäure (E I 220).

— benzylmalonsäure (E I 388).

— camphorsäure 23 (E I 21).

— carbinol, Naphthoat (E I 274, 277); saures Phthalat 586, 587 (E I 351).

— cyclohexadiencarbonsäure (E I 47).

— cyclohexadienessigsäure (H 88).

— cyclohexadienylessigsäure (H 88).

Methoäthenyl- s. Isopropenyl-; Methoäthyl- s. Isopropyl-

- Methyläthyl-cyclopropandicarbonsäure 525.
 — dicyanocyclopropandicarbonsäureamid 704.
 — glyoxalbisoximbenzoat 202.
 — glyoximdbenzoat 202.
 — hydrozimtsäure (E I 220).
 — ketonbisbenzoyloxypropylmercaptol 110.
 — malonsäurebisdiphenyllessigsäureanhydrid 467.
 — nitrobenzamidoxim 255.
 — nitrobenzamidoximcarbon säuremethylester 255.
 Methyläthylphenyl-acetamid 363.
 — acetonitril 363.
 — benzoat 103.
 — essigsäure 363.
 — essigsäureäthylester 363.
 — essigsäuremethylester 363.
 Methylallyl-benzoat 93.
 — carbinol, saures Phthalat 588.
 — malonsäurebisdiphenyllessigsäureanhydrid 468.
 — nitrobenzoat 259.
 Methylamino-benzaminobutan 187.
 — crotonoylphenolbenzoat 138.
 — nitrobenzaminovaleriansäure (H 384; E I 156).
 — propylbenzoat 152.
 Methylamyl-carbinol, saurer Phthalsäureester (E I 352, 353).
 — carbinoldinitrobenzoat 281.
 — carbinolnaphthoat (E I 275).
 Methylanisalbenzhydrazid (H 324).
 Methylanthracencarbon säure 495 (H 707; E I 305).
 Methylanthracencarbon säure-äthylester 495.
 — chlorid 495.
 — phenylester 495.
 Methylapofenchocampfersäure 539.
 Methylatropasäure 408 (H 615).
 Methylatropasäure-äthylester (H 615).
 — amid 409.
 — menthylester (H 615).
 — nitril 409.
 Methylbenzal-benzhydrazid (H 321).
 — buttersäure (H 628).
 — crotonsäure (H 645; E I 271).
 — cyclopentadiencarbon säurepropionsäure (H 941).
 — glutaconsäure (H 915).
 Methylbenzalmalonsäure 643.
 Methylbenzalmalonsäure-äthylesternitril (H 903).
 — diäthylester 643.
 — dimethylester (H 902).
 — methylesternitril (H 902, 903).
 — nitril (H 902, 903).
 Methyl-benzamid 165, 319, 329 (H 201, 465, 477, 486; E I 187, 193).
 — benzamidin 200, 331 (H 283, 489; E I 194).
 — benzamidoxim (H 306).
 Methylbenzamino-äthylketon (E I 103).
 — äthylpropylketon (E I 103).
 — äthylsulfid (E I 99).
 — äthylsulfon (E I 99).
 — amyläther (H 206).
 Methylbenzamino-butylketon (H 211).
 — essigsäure (H 247).
 — isobutylketon (E I 103).
 — isobutylketoxim, Benzoat (H 300).
 — isopropylketon (H 211; E I 103).
 — isopropylketoxim, Benzoat (H 300).
 — methylbutylketon (E I 103).
 — methylbutylketonoxim (E I 103).
 — propylketon (H 211).
 — propylsulfon (E I 99).
 Methyl-benzchloramid (H 268).
 — benzhydrazid (H 320).
 — benzhydroxamsäurebenzoat (H 304).
 Methylbenzhydroximsäure (H 309, 310).
 Methylbenzhydroximsäure-äthyläther (H 310).
 — benzoat (H 311).
 — buttersäure (H 311).
 — carboxypropyläther (H 311).
 — chlorid 331.
 — dinitrophenyläther (H 310).
 — methyläther (H 310).
 — phosphat (H 311).
 — toluat (H 491).
 Methyl-benzhydriylbenzoesäure (H 716).
 — benzhydriyllessigsäure (H 685; E I 289).
 — benzildioximdbenzoat 205, 206.
 — benziloximbenzoat 205, 206.
 — benziloximtoluat 320.
 — benzimidchlorid 196 (H 274; E I 121).
 — benziminomethyläther 330 (H 270, 465, 488).
 — benziminophenyläther 196.
 — benzoat 87 (H 109; E I 61).
 Methylbenzochinon- s. Toluchinon-.
 Methylbenzoesäure 317, 323, 327 (H 462, 475, 483; E I 186, 190, 192).
 Methylbenzoesäure- s. Toluylsäure-.
 Methylbenzofulvencarbon säure (H 667).
 Methylbenzol- s. a. Toluol-.
 Methylbenzol-carbon säure 317, 323, 327 (H 462, 475, 483; E I 186, 190, 192).
 — carbon säurebuttersäure 634.
 — dicarbon säure 618, 619 (H 862, 863, 864; E I 380).
 — tricarbon säure (H 980; E I 430).
 Methylbenzonitril s. Tolunitril.
 Methylbenzoyl- s. a. Toluyl-.
 Methylbenzoylamino-äthylbutyrylmalonsäure- dimethylester (E I 117).
 — butandicarbon säure 186.
 — butyraldehyddiäthylacetal 171.
 — capronsäureäthylester 182.
 — diäthyllessigsäure (E I 114).
 — diäthyllessigsäuremethylester (E I 114).
 — diäthyllessigsäurenitril (E I 114).
 — isobuttersäure (E I 113).
 — isobuttersäurenitril (E I 113).
 — isobutyrylmalonsäuredimethylester (E I 117).
 — methyläthyllessigsäure (E I 114).
 — methyläthyllessigsäuremethylester (E I 114).
 — methyläthyllessigsäurenitril (E I 114).
 — methyläthylmalonsäure 186.
 — methylallylmalonsäure 186.

Methylbenzoylamino-methylbutyrylmalon-
säuredimethylester (E I 117).

— pentendicarbonsäure 186.

Methylbenzoyl-arginin 192.

— bromid 319, 324, 329.

— carbinolbenzoat 133 (E I 82).

— carbinolnitrobenzoat 268.

— chlorid 319, 324, 329 (H 464, 477, 486;
E I 187, 190, 193).

— glyoximidbenzoat 206.

— guanidin 172.

— harnstoff (H 216).

— hydrazin (H 320).

— hydroxylamin 213 (H 302).

— isoharnstoff (H 217).

— isoserin (H 257).

— isothioharnstoff (H 219).

— ornithin 191.

Methylbenzoyloxy- s. a. Benzoyloxy-
methyl-.

Methylbenzoyloxy-äthylamin (H 173).

— äthylidibenzoylguanidin 173.

— äthylnitrosamin (H 174).

— äthyltribenzoylguanidin 173.

— benzylidenacetone 135.

— dimethylbutylamin (H 176).

— methylbenzoylketoxim (E I 84).

— methylbutylbenzamid (H 207).

— methylenacetophenon 135.

— methylencyclohexanon 131.

— methylencyclohexanonnitrobenzoyl-
hydrazon 247.

— methylencyclohexanonsemicarbazon 131.

— methylphenyldiketon (E I 84).

— methylphenyldiketondisemicarbazon
(E I 84).

— methylstyrylketon 135.

— phenäthylketon 134.

— phenylsulfid (E I 72).

— phenylsulfoxid (E I 72).

— propylamin 152.

— propylaminopropionsäureäthylester 152.

— styrol 116.

— styrylketon 135.

— vinylketon 128.

Methylbenzoyl-phloroglucinaldehyd 141.

— putrescin 187.

— resorcindibenzoat (H 157).

— tetramethylendiamin 187.

— thioharnstoff (H 219).

— thiosemicarbazid (H 327).

Methylbenzyl- s. a. (α)-Phenäthyl-, Tolu-
benzyl-, Xyl-.

Methylbenzyl-acethydromaxsäure 357, 358.

— acethydromaxsäurebenzoat 357, 358.

— acetylchlorid 357 (H 542; E I 212).

— adipinsäure 636.

— benzoessäure (vgl. H 681).

— bernsteinsäure (H 886).

— buttersäure (E I 220).

— carbinol, Ester (E I 69, 275, 277,
361).

— carboxybernsteinsäuretriäthylester
(H 984).

— carboxyglutarsäure (H 985).

Methylbenzyl-cyanacetiminoäthyläther
(H 881).

— cyanglutaconsäurediäthylester (E I 432).

— cyanid 349 (H 527, 528, 530; E I 208).

— cyanvinylelessigsäure 890 (vgl. H 909).

— cyclopropandicarbonsäure 647.

— cyclopropandicarbonsäuredinitril 648.

— cyclopropantricarbonsäureamidnitril
718.

— cyclopropantricarbonsäurediamid 718.

— dicyanocyclopropan 648.

— dicyanocyclopropancarbonsäureamid 718.

Methylbenzylelessigsäure 357 (H 542, 544, 545;
E I 213).

Methylbenzylelessigsäure-äthylester 357 (H 542;
E I 212).

— amid (H 543).

— azid 357, 358.

— benzylester (H 542).

— chlorid 357 (H 542; E I 212).

— methylester (H 542).

— methylester 357 (H 542).

Methylbenzyl-glutaconsäure 647 (E I 394).

— glutaconsäurediäthylester 647.

— glutaconsäurenitril 890 (vgl. H 909).

— glutarsäure (H 889).

— glyoxal, Benzoat der Enolform 135.

Methylbenzyliden- s. a. Methylbenzal-.

Methylbenzylidenmalonsäure 643.

Methylbenzylidenmalonsäure-äthylesternitril
(H 903).

— diäthylester 643.

— dimethylester (H 902).

— methylesternitril (H 902, 903).

— nitril (H 902, 903).

Methylbenzylmalonsäure 630 (H 881, 882).

Methylbenzylmalonsäure-äthylester (H 883).

— äthylesteramid (H 883).

— äthylestermethyamid (H 883).

— amidnitril (H 883).

— bisbenzalhydrazid (E I 385).

— bisdiphenylelessigsäureanhydrid 630.

— bisdiphenylmethylenhydrazid (E I 386).

— bisisopropylidenhydrazid (E I 385).

— bisoxybenzalhydrazid (E I 386).

— diäthylester 630, 631 (H 881, 883;
E I 385).

— diamid (H 881).

— diazid (E I 386).

— dihydrazid (E I 385).

— dimethylester (H 881, 883).

— dinitril (H 881).

— iminoäthyläthernitril (H 881).

Methylbenzyl-propylmalonsäurediäthylester
(E I 388).

— valeriansäure (E I 222).

Methyl-bicyclobutantricarbonsäure 708, 709.

— bicycloheptadiencarbonsäureäthylester
(H 538).

— bicycloheptadiencarbonsäureamid (H 538).

— bicycloheptancarbonsäure 41.

Methylbisbenzoyloxy-äthylamin 151 (H 173).

— benzylidenencyclohexanon 140.

— phenylbutan (E I 75).

— propylamin 152.

- Methyl-bisbrombenzoylisothioharnstoff (H 353).
- biscarbäthoxyphenylbenzolcarbonsäure (H 989).
 - biscarbäthoxyphenylbenzolcarbonsäure-äthylester (H 989).
 - biscarboxyphenylbenzolcarbonsäure (H 988).
 - bisdiphenylacetylhydrazin 470.
- Methylbisoxy-methyl- s. Methyl-dimethylol-.
- Methyl-bisoxyphenylbutan, Dibenzoat (E I 75).
- bisoxyphenylpentan, Dibenzoat 119.
 - borneol, saurer Phthalsäureester (E I 360).
 - brenzcatechindibenzoat (H 133).
- Methylbrom- s. a. Brommethyl-.
- Methylbrom-benzoat 234 (H 348, 350, 352; E I 143).
- benzyloxyphenylsulfid (E I 72).
 - benzylbernsteinsäure (H 886).
 - isopropylcyclopentancarbonsäuremethylester 16.
 - isopropylketoxim, Benzoat (H 286); Nitrobenzoat (H 397).
 - methylbenzoesäure 352.
 - methylbenzoesäurebromid 352.
 - methylbenzoesäuremethylester 352, 353.
 - methylbenzoylbromid 350 Z. 7 v. u.
 - oxyphenylsulfid, Benzoat (E I 72).
- Methyl-butanol, Bornylencarbonsäureester 66; Camphancarbonsäureester 52.
- butenol, Bornylencarbonsäureester 66; Camphancarbonsäureester 52.
 - butenoximbenzoat (vgl. H. 286).
 - butenoxim, Benzoat (H 286).
 - butenylcarbinol, saures Phthalat 588.
 - butinol, Bornylencarbonsäureester 66; Camphancarbonsäureester 52; Campholsäureester 17.
- Methylbutyl-benzoesäure (H 567, 568).
- benzolcarbonsäure (H 567, 568).
 - benzoldicarbonsäure (H 890).
 - carbinol, Benzoat (E I 64); Dinitrobenzoat 281; Naphthoat (E I 274, 277); saurer Phthalsäureester (E I 351, 352).
 - cyclohexanessigsäure (E I 20).
 - cyclohexenessigsäure (E I 44).
 - cyclohexenylessigsäure (E I 44).
 - cyclohexylessigsäure (E I 20).
 - phthalsäure (H 890).
- Methylbutyryl- s. a. Isovaleryl-.
- Methyl-butylrylphloroglucinmethylläther-dibenzoat (H 159).
- camphenilol, saures Phthalat 593.
 - camphenilolsäure 16.
 - camphenilolsäureamid 16.
 - camphersäure 544 (E I 340).
 - camphersäure, Derivate (E I 340).
 - campholensäure (E I 40).
 - campholensäureamid (E I 40).
 - campholensäurenitril (E I 40).
 - carbäthoxyäthylaminopropylbenzoat 152.
- Methylcarboxybenzhydriyl-acenaphthen 510.
- acenaphthen, Methylester 510.
- Methylcarboxy-benzylbernsteinsäure 716.
- benzylmalonsäure 715.
 - benzylmalonsäuretriäthylester 715.
 - benzylnaphthalin (E I 308).
 - cyclohexylessigsäure 533.
 - hexahydrophthalsäure 705.
 - phenylbuttersäure 634.
 - phenylessigsäure 625 (H 875).
 - phenylfluoren (H 719).
 - phenylisobuttersäure (H 888).
 - phenyljodidchlorid (H 480, 501).
 - tetrahydrophthalsäure 709.
- Methylchinon- s. Toluchinon-.
- Methylchlor- s. a. Chlormethyl-.
- Methylchlor-äthylbenzamid (H 202).
- benzamid (H 338).
 - benzoat 222, 226 (H 336, 338, 340).
 - isopropylcyclopentancarbonsäuremethylester 16 (H 33; E I 18).
 - isopropylketoxim, Benzoat (H 286).
- Methyl-cholin, Benzoat 151, 152 (E I 90); Phenylessigsäureester (E I 175).
- cinnamalessigsäure 444 (H 645; E I 271).
 - cinnamat 384 (H 581; E I 227).
 - cinnamylidenessigsäure 444 (H 645; E I 271).
 - cinnamylidenessigsäureäthylester 444.
 - cinnamylidenessigsäuremethylester (E I 271).
 - cinnamylnitrobenzoat 263.
 - cyandibenzyl (H 684).
 - cyanhydrozimtsäure (H 882).
 - cyanhydrozimtsäureäthylester (H 882).
 - cyanphenylcyclohexan 422.
 - cyanstillbencarbonsäure (H 948).
 - cyanzimtsäure (H 902, 903; E I 391).
 - cyanzimtsäureäthylester (H 903; E I 391).
 - cyanzimtsäuremethylester (H 902, 903).
 - cyclobutandicarbonsäure (H 729).
 - cycloheptatriencarbonsäure (H 508).
 - cyclohexadiencarbonsäure 63 (E I 45).
 - cyclohexadiencarbonsäureamid (H 82).
 - cyclohexadiendicarbonsäure (H 787).
 - cyclohexadietricarbonsäure (H 975).
 - cyclohexadienylcyanessigsäuremethylester 576.
 - cyclohexadienylcyanpropionsäuremethylester 578.
 - cyclohexadienylpropionitril 64.
 - cyclohexanbromessigsäure (H 23).
 - cyclohexanbromessigsäureäthylester 13 (H 23).
- Methylcyclohexancarbonsäure 10, 11, 12 (H 15, 17, 19; E I 8, 9, 10).
- Methylcyclohexancarbonsäure-äthylester (H 16, 17, 19).
- amid (H 15, 16, 18, 19; E I 8).
 - chlorid 10 (H 16, 18; E I 8).
 - essigsäure 533.
 - isobuttersäure (H 768).
 - methylester (H 16, 17, 19).
 - nitril (E I 8, 9, 10).
 - phenylester 10.

- Methylcyclohexan-dicarbonsäure (H 739).
 — dicarbonsäurepropionsäure 707.
 — dicarbonsäurepropionsäuretriäthylester 707.
 — diessigsäure 542 (E I 339, 340).
 — dioldibenzoat 111 (E I 71).
 — diobisoximbenzoat 203 (E I 125).
 — diondioximbenzoat 203 (E I 125).
 — dionoximbenzoat (E I 125).
 — essigsäure 13 (H 22, 23; E I 11, 12).
 — malonsäure (H 744).
- Methyl-cyclohexanol, Benzoat (H 114); Nitrobenzoat 249, 260; Phenylacetat (E I 174); saures Phthalat 589, 590 (vgl. H 799; E I 357).
 — cyclohexanon, Säure $C_{11}H_{24}O_2$ aus — (H 571, 572).
 — cyclohexanonbenzoyloxim (H 287).
 — cyclohexantricarbonsäure 705.
- Methylcyclohexen-biscyanacetamid 728.
 — buttersäure (H 76).
 — carbonsäure 34 (H 47, 48, 49; E I 24, 25, 26, 27, 28).
 — dicarbonsäure (H 776, 777).
 — essigsäure 37, 38 (H 51, 52; E I 29, 30).
 — essigsäureäthylester 37, 38 (H 51, 52; E I 29, 30).
 — essigsäureamid (H 51, 52; E I 29, 30).
 — essigsäurechlorid (E I 30).
 — essigsäuremethylester (H 51; E I 30).
 — essigsäurenitril 37, 38 (H 51, 52; E I 30).
 — isobornsteinsäuremethylesternitril (H 780).
 — isobornsteinsäurenitril (H 780).
 — isobuttersäure (H 76).
 — malonsäureäthylesternitril (H 778).
 — malonsäurenitril (H 778).
- Methylcyclohexenonoximbenzoat (vgl. H 287).
 Methylcyclohexen-oximbenzoat (H 287).
 — propionsäure (H 63; E I 34).
 — tricarbonsäure 709 (H 975).
- Methylcyclohexenyl-bernsteinsäure (E I 347).
 — buttersäure (H 76).
 — cyanessigsäure vgl. 563 (H 778).
 — cyanessigsäureäthylester vgl. 563 (H 778).
 — cyanpropionsäure (H 780).
 — cyanpropionsäuremethylester (H 780; E I 347).
 — essigsäure 37, 38 (H 51, 52; E I 29, 30).
- Methylcyclohexenyliden-cyanessigsäure 576, 577.
 — cyanessigsäureäthylester 577 (H 788).
 — cyanessigsäuremethylester 577.
 — cyanessigsäuremethylesterdibromid 563.
 — essigsäure (H 82; E I 45).
 — essigsäureäthylester 63 (H 82; E I 45).
 — essigsäureamid (H 82).
 — essigsäurenitril 63.
 — malonsäureäthylesternitril 577 (H 788).
 — malonsäuremethylesternitril vgl. 577.
- Methylcyclohexenyl-isobornsteinsäuremethylesternitril (H 780).
 — isobornsteinsäurenitril (H 780).
 — isobuttersäure (H 76).
 — malonsäure 563.
- Methylcyclohexenyl-malonsäureäthylesternitril 563 (H 778).
 — malonsäureäthylester 563.
 — malonsäurenitril (H 778).
 — propionsäure (H 63; E I 34).
- Methylcyclohexyl-benzoat 94 (H 114).
 — benzoessäurenitril 422.
 — bromessigsäure (H 23).
 — brommalonsäure (H 744).
 — carbinol, saures Phthalat 590.
 — essigsäure 13 (H 22, 23; E I 11, 12).
 — essigsäureäthylester 13.
 — essigsäureamid (H 23; E I 11).
 — essigsäurechlorid (E I 12).
- Methylcyclohexyliden-bernsteinsäure 567 (E I 347).
 — bromessigsäure (E I 31).
 — buttersäure (H 76).
 — cyanessigsäure 563 (H 778; E I 343).
 — cyanessigsäureäthylester 563 (H 778).
 — essigsäure 38 (H 52, 53; E I 29, 30, 31).
 — essigsäureäthylester 38 (H 52, 53; E I 29, 30, 31).
 — essigsäureamid (H 52, 53).
 — essigsäuremethylester 38 (E I 31).
 — essigsäurenitril (H 52).
 — malonsäureäthylesternitril 563 (H 778).
 — malonsäurenitril 563 (H 778; E I 343).
 — phenylessigsäurenitril (E I 273).
 — propionsäure 42 (H 63, 64).
 — propionsäureäthylester 42 (H 63; E I 34).
- Methylcyclohexyl-malonsäure (H 744).
 — malonsäureäthylester (H 744).
 — phenolbenzoat 104.
- Methyl-cyclopentadiencarbonsäurepropionsäure (H 788).
 — cyclopentadienpropionsäure (H 83).
 — cyclopentadienylpropionsäure (H 83).
- Methylcyclopentan-carbonsäure 9 (H 11, 12; E I 6, 7).
 — carbonsäureamid 9 (H 11, 12; E I 6).
 — carbonsäurechlorid 9 (H 11, 12; E I 6).
 — carbonsäureessigsäure (E I 319).
 — carbonsäureisobuttersäure (E I 340).
 — carbonsäuremethylester 9 (H 11, 12; E I 6).
 — carbonsäurephenylester 9.
 — carbonsäurepropionsäurevaleriansäure vgl. 707.
 — dicarbonsäure (H 737, 738; E I 318).
 — dicarbonsäurevaleriansäure vgl. 707.
 — diessigsäure 534 (E I 324).
 — diessigsäureäthylester 534.
 — diessigsäureäthylester 534.
 — isobuttersäure (H 31; E I 15).
 — isobuttersäureamid (H 31; E I 16).
 — isobuttersäuremethylester (H 31).
 — isobuttersäurenitril (H 31; E I 15).
- Methyl-cyclopentanol, Benzoat 129; Chrysanthemumsäureester 45.
 — cyclopentanoximbenzoat (vgl. H 287).
 — cyclopentanoxim, Benzoat (H 287).
- Methylcyclopenten-carbonsäure (H 43; E I 23).
 — carbonsäureisobuttersäure (E I 348).
 — dicarbonsäure (H 775).
 — isobuttersäure (H 67; E I 35).

Methylcyclopentenolon, Benzoat 130.

Methylcyclopentenyl-essigsäure 34.

— essigsäureäthylester 34.

— essigsäurechlorid 35.

— isobuttersäure (H 67; E I 35).

— ketoxim, Benzoat (H 287).

— malonsäure 561.

— propandicarbonsäure 567.

Methyl-cyclopentylcarbinol, saures Phthalat 590.

— cyclopentylidenessigsäure 35 (H 49; E I 28).

— cyclopentylisobuttersäure (H 31; E I 15).

Methylcyclopropan-carbonsäure 5, 6 (H 6; E I 4).

— carbonsäureamid 6.

— carbonsäurechlorid 6 (E I 4).

— carbonsäuremethylester 5 (H 6; E I 4).

— dicarbonsäure 516, 517 (H 727).

— dicarbonsäurecyanessigsäuretrimethylester 724.

— dicarbonsäurediäthylester (H 727, 728).

— dicarbonsäuredimethylester 516, 517.

— dicarbonsäureessigsäure 704.

— tetracarbonsäuretetraäthylester 723 (H 992).

— tricarbonsäure (H 972, 973; E I 426).

— tricarbonsäureäthylester (H 972).

— tricarbonsäuretriäthylester 703 (H 973).

— tricarbonsäuretrimethylester (H 973; E I 426).

Methylcyclopropen-dicarbonsäure 554 (H 769); Ozonid 554.

Methylcyclopropendicarbonsäure-äthylester 555.

— diäthylester 554, 555, 556 (H 769).

— diäthylester, Enolform 555 Z. 13 v. o.; Ozonid 556.

— dimethylester 555 (H 769).

— dimethylester, Ozonid 555.

— methylester 555.

— methylesteräthylester 555.

— ureid 556.

Methyl-cyclopropylpropionsäure (E I 7).

— decylbenzamid (H 204).

— decylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 355).

— diacetonaminoxim, Dibenzoylderivat (H 300).

— diäthylbenzoesäure (H 569).

— diäthylbenzolcarbonsäure (H 569).

— diäthylcarbinol, Campholsäureester 17.

— diäthylphenylbenzoat 103.

— dibenzamid (E I 104).

— dibenzoylhydrazin (H 325).

— dibenzoylhydroxylamin (H 304).

— dibenzoylisothioharnstoff 173 (H 222, 223).

— dibenzoylpentamethylendiamin (H 263).

— dibenzoylphloroglucinaldehyd 141.

— dibenzoylputrescin 188.

— dibenzoyltetramethylendiamin 188.

— dibenzylcarbonsäure (H 684).

— dibenzylessigsäure 478.

— dibenzylessigsäureamid 479 (H 686).

Methyl-dibenzylmalonsäure 672.

— dibenzylmalonsäurediäthylester 672.

— dibenzyltricarbonsäure (H 988).

— dibrombenzoyloxydimethylbenzyläther (H 134).

— dibrommethylbenzoylbromid 350.

— dichlormethylcyclohexadienylidenessigsäure (E I 214).

— dichlormethylcyclohexadienylidenpropionsäure 366.

— dichlormethylcyclohexadienylidenpropionsäureäthylester 366.

— dihydrobenzoesäure 63 (E I 45).

— dihydrobenzoesäureamid (H 82).

— dihydronaphthalincarbonsäure 445.

— dihydronaphthoesäure 445.

— dihydronaphthoesäureäthylester 445.

— dihydrophenanthrencarbonsäure 489.

— dihydrophenanthrencarbonsäuremethylester 489.

— dihydrotrimesinsäure (H 975).

— diisobutylbenzoylisoharnstoff (H 222).

Methyl-dimethyl-aminomethylisoamylcarbinol, Benzoat (H 176; E I 92).

— aminomethylpropylcarbinol, Benzoat (H 176; E I 92).

— carbäthoxyphenylglutaconsäure 719.

— carboxyphenylglutaconsäure 718.

— carboxyphenylglutaconsäureäthylester 719.

— carboxyphenylglutaconsäuredimethylester 718 Z. 11 v. u.

— carboxyphenylglutaconsäuremethylester 718.

— carboxyphenylglutaconsäuretrimethylester 718.

— carboxyphenylglutaconsäuretrimethylester, Ozonid 719.

— carboxyphenylpropendicarbonsäure 718.

Methyl-dimethylolbutanol, Tribenzoat (H 141).

— dinitrobenzoat 279, 280 (H 412, 413, 414).

— dinitrobenzylketon, Benzoat der Enolform (H 124).

— dioxypropylcyclohexanon, Benzoat 137.

Methyldiphenyl-acrylsäure (E I 300).

— butancarbonsäure (H 688).

— buttersäure 479 (E I 290).

— carbonsäure 472 (H 677).

— carbonsäuremethylester 472.

Methyldiphenylen-itaconsäure (H 960).

— pentadiendicarbonsäure (H 964).

Methyldiphenylessigsäure 474 (H 681; E I 286, 287).

Methyldiphenylessigsäure-äthylester 474 (H 681; E I 286).

— amid (H 681; E I 286).

— benzylester 474.

— bornylester (E I 287).

— chlorid (E I 286).

— menthylester (E I 286, 287).

— methylester 474.

— nitril (H 681).

— phenylester 474.

Methyldiphenyl-fulgensäure (H 961).

— hexancarbonsäurenitril (H 689).

— itaconsäure (H 951).

- Methyl-diphenyl-itaconsäureäthylester (H 951).
 — malonsäurediäthylester (H 935).
 — methancarbonsäure 474 (H 681, 682; E I 286).
 — methandicarbonsäure (E I 406).
 — methandicarbonsäurediäthylester (H 935).
 — methandicarbonsäuredimethylester (E I 406).
 — pentadiendicarbonsäure (H 961).
 — pentancarbonsäure 481.
 — propancarbonsäure 479, 480 (H 687; E I 291).
 — propancarbonsäureamid (H 686).
 — propancarbonsäureanhydrid (E I 291).
 — propancarbonsäurenitril (E I 291).
 — propandiolbisanitrobenzoat 265.
 — propencarbonsäure 490.
 — propionsäure (H 685; E I 289).
 — valeriansäurenitril (H 689).
 — vinyllessigsäure 490.
 — zimtsäurenitril (E I 312).
 Methyl-dithiobenzoessäure 337.
 — dithiobenzoessäureäthylester 337.
 — ditolylessigsäure (H 687).
 Methyl-aminobenzaminopropan (E I 117).
 — benzoattoluat (H 463, 476, 485).
 — benzoyltrimethylendiamin (E I 117).
 — bicyclooctandiol-dibenzoat 112.
 — bisbenzamid 169 (H 208; E I 100).
 — bisbenzoyldithiocarbamat (H 220).
 — bisphenacetamid (H 438).
 — bisphenylacetat (H 435).
 — bithiobenzoat (H 423).
 — carboxycyclohexenyllessigsäure 578.
 — cyclohexencarbonsäureessigsäure 578.
 — dibenzoat 127 (H 147; E I 79).
 — dihydrobenzoessäure (H 430).
 — ditoluat (H 463, 476, 485).
 — glykolacetatbenzoat (H 146).
 — glykolbenzoatphenylacetat (H 435).
 — glykolbisphenylacetat (H 435).
 — glykoldibenzoat 127 (H 147; E I 79).
 — hexahydrobenzoessäure 35.
 — hexahydrohomophthalsäure 567.
 — hexahydrohomophthalsäuredimethylester 567.
 — hexahydrophthalsäure 562.
 — hexahydrotoluylsäure 41.
 — phenacethydrasid (H 446).
 — phthalamidsäure (H 811).
 — tetrahydrobenzoessäure 63.
 — tetrahydrophthalsäure 576.
 Methyl-fluorencarbonsäure (E I 298).
 — fluorenylidenbernsteinsäure (H 960).
 — fuconsäure 887.
 — fulvencarbonsäurepropionsäure (H 884).
 — glycerintribenzoat 122.
 — glyoxalbisbenzoylhydrazon 215 (H 322).
 — glyoxalbisoximbenzoat 202.
 — glyoxaloximbenzoylhydrazon (E I 130).
 — glyoxim-dibenzoat 202.
 — heptenol, Benzoat 94; saures Phthalat 590.
 — heptylcarbinol, Dinitrobenzoat 281; saures Phthalat (E I 354).
 — hexahydrodiphenylcarbonsäurenitril 422.
 Methylhexylcarbinol, saurer Diphenensäureester 656; saurer Phthalsäureester 587 (H 798; E I 353); Terephthalsäureester 612, 613.
 Methylhexylcarbinol-benzoat 93 (E I 64).
 — cinnamat (E I 229, 230).
 — dinitrobenzoat 281.
 — hydrocinnamat (E I 198).
 — naphthoat (E I 275, 277).
 — nitrobenzoat 245, 249, 259.
 — phenylacetat (E I 174).
 — phenylpropiolat (E I 266).
 — toluat 318, 319, 324, 329.
 Methylhexyl-cyclohexenonoximbenzoat (vgl. H 289).
 — cyclohexenoxim, Benzoat (H 289).
 — cyclopropandicarbonsäure und Derivate 546.
 — dicycyclopropan 546.
 — dicycyclopropancarbonsäure 707.
 — dicycyclopropancarbonsäureamid 707.
 Methyl-hippursäure (H 247).
 — homocampfersäure (H 768).
 — homophthalsäure 623 (H 873, 875).
 — homophthalsäuredinitril (H 874).
 — homoterephthalsäure (H 874).
 — hydratropasäure 360 (H 551).
 — hydratropasäureäthylester 360.
 — hydratropasäureamid 360.
 — hydratropasäurechlorid 360.
 — hydratropasäurenitril 360 (H 551).
 — hydrindencarbonsäure (H 627).
 — hydrindencarbonsäureäthylester (E I 263).
 — hydrindencarbonsäureamid (E I 263).
 — hydrindencarbonsäurechlorid (E I 263).
 — hydrindencarbonsäuremethylester (H 627).
 — hydrobenzoinbenzoat 119 (E I 75).
 — hydrocinnamat 338 (H 510; E I 198).
 Methylhydrozimtsäure 355, 357, 358, 359 (H 540, 542, 544, 545; E I 213).
 Methylhydrozimtsäure-äthylester 357 (H 542, 545; E I 211, 212).
 — amid (H 541, 543, 545; E I 212, 213).
 — benzylester (H 542).
 — carbonsäure 631 (H 882; E I 385).
 — chlorid (H 541, 542; E I 211, 212).
 — diäthylamid 355.
 — menthylester (H 540, 542).
 — methylester (H 541, 542).
 — nitril 359.
 Methyl-indencarbonsäure (H 644).
 — indencarbonsäureäthylester 444 (H 644; E I 271).
 — indencarbonsäuremethylester 444 (H 644).
 — indenylidenessigsäure (H 667).
 — isoamylbenzamid (H 204).
 — isoborneol, saurer Phthalsäureester (E I 360).
 Methylisobutyl-benzamid (H 203).
 — benzoylisoharnstoff (H 217).
 — carbinol, saures Phthalat 587 (E I 352).
 — cyclohexenonoximbenzoat s. Methylmethoxypropylcyclohexenoxim, Benzoat.

Methyl-isobutylketon, Benzoat der Enolform 94.

- isohexylacetylenylcarbinolbenzoat 95.
- isonitrosoäthylketazin, Dibenzoat (E I 125).

Methylisophthalsäure (H 862, 863, 864; E I 380).

Methylisophthalsäure-diäthylester (H 864).

- diamid (H 864).
- dimethylester (H 864; E I 380).
- dinitril (E I 380).

Methylisopropenyl-cyclohexandicarbonssäure (H 780).

- cyclohexendicarbonssäure (H 789).
- cyclopropanicarbonssäure 35.
- cyclopropanicarbonssäurechlorid 35.
- hexahydroisophthalsäure (H 780).
- tetrahydroisophthalsäure (H 789).

Methylisopropylbenzamid 166.

Methylisopropylbenzochinon- s. Thymo-

chinon-.

Methylisopropylbenzoesäure 366 (H 562; E I 218, 219).

Methylisopropylbenzoesäure-amid (H 562; E I 218, 219).

- äthylester (E I 218, 219).
- chlorid (E I 218, 219).
- methylester (E I 218, 219).
- nitril (H 562).
- phenylester (E I 219).

Methylisopropyl-benzolcarbonsäure 366 (H 562; E I 218).

- benzoldicarbonssäure (E I 387).
- carbinol, saurer Phthalsäureester (E I 351).

— carboxymethylenbicyclohexan 68.

Methylisopropylchinon- s. Thymochinon-.

Methylisopropyl-cyclohexadiencarbonssäure (E I 49).

- cyclohexadienessäigsäure 67.
- cyclohexadienylessäigsäure 67.
- cyclohexanarbonssäure 21 (H 38; E I 19).
- cyclohexanessäigsäure 21 (H 39).
- cyclohexenessäigsäure 53 (H 78).
- cyclohexylessäigsäure 21 (H 39).
- cyclohexylidenessäigsäure 53 (vgl. H 78).
- cyclohexylidenessäigsäureäthylester 53 (vgl. H 78).

- cyclohexylidenpropionsäure 55.
- cyclopentancarbonssäure 16 (H 32; E I 16, 17); Derivate s. bei Fencholsäure.

- dibenzoylhydrazin 217.
- diphensäure 673.
- diphensäureamid 673 (E I 410).
- diphensäureamidnitril (E I 410).
- diphensäurechloridnitril (E I 410).
- diphensäurediamid (E I 410).
- diphensäurenitril (H 942; E I 410).
- diphenylcarbonsäure (H 688; E I 291).
- diphenyldicarbonssäure 673.
- diphenyldicarbonssäure, Derivate (H 942; E I 410).
- dithiobenzoesäure 367.
- glyoxalbisoximbenzoat 203.
- glyoximdbenzoat 203.
- hippursäure (E I 218, 219).

Methylisopropylidenbicycloheptan-carbon-

säure (E I 53).

- carbonssäureäthylester (E I 53; s. a. H 25, 113).

- carbonssäureamid (E I 53).
- carbonssäuremethylester (E I 53).

Methylisopropyliden-cyclohexenolon, Benzoat (H 150).

- cyclopentancarbonssäure 43 (H 67, 68; E I 36).

Methylisopropyl-isoamylbenzylcyclohexenol, Benzoat (E I 69).

- naphthalincarbonssäure 462.
- naphthoesäure 462.
- phenäthylcyclohexenol, Benzoat (E I 69).
- phenäthylmalonsäurediäthylester 637.
- phenanthrencarbonssäure (E I 307).

Methylisopropylphenyl- s. a. Carvacryl-, Thymyl-.

Methylisopropylphenyl-amylendicarbonssäure (H 911).

- butancarbonssäure 373.
- butandicarbonssäurediäthylester 637.
- buttersäure 372.
- buttersäurechlorid 372.
- essigsäure (H 568).
- essigsäureäthylester 371.
- essigsäureamid (H 568).
- pentadiencarbonssäure (H 916).
- pentendicarbonssäure (vgl. H 911).
- propancarbonssäure 372.
- propandicarbonssäurediäthylester 637.

Methylisopropylzimtsäure (H 631).

Methylmercaptoäthyl-benzamid (E I 99).

- phthalamidsäure (E I 364).

Methylmethoäthenyl- s. Methylisopropenyl-.

Methylmethoäthyl- s. Methylisopropyl-.

Methylmethopropyl- s. a. Methylisobutyl-.

Methyl-methopropylcyclohexenoxim, Benzoat (H 289).

- methoxybenzoyloxyphenylhexanon 138.
- methoxybenzoyloxystyrylketon 138.
- methoxyisopropylketoxim, Benzoat (H 295).
- methoxyphenylglyoximdbenzoat 207.
- methylbenzoylaminobutylketon (H 211).
- methylbenzoylaminoisobutylketoxim, Benzoat (H 300).

Methylmethyl-benzylessäigsäure s. Methyltolu-

benzylessäigsäure.

- cyclohexadienylcyanessäigsäuremethylester 578.

- cyclohexenylmalonsäuremethylesternitril (H 780).

- cyclohexenylmalonsäurenitril (H 780).

Methylmethylen-cyclopentadiencarbonssäure- propionsäure (H 884).

Methylmethylisopropyl-phenäthylmalonsäure- diäthylester 637.

- phenylbuttersäure 373.

- phenylbuttersäurechlorid 373.

Methylmethylol- s. a. Methyloxymethyl-.

Methylmethylolpropandiol, Tribenzoat (H 141).

Methylnaphthalincarbonssäure 457, 458 (E I 279).

- Methylnaphthalin-essigsäure** 460.
 — propionsäure 461.
Methylnaphthoesäure 457, 458 (E I 279).
Methylnaphthoesäure-äthylester 457, 458 (E I 279).
 — amid 457, 458.
 — chlorid 457, 458.
 — hydrazid 457, 458.
 — methylester 457.
 — methylester 457, 458 (E I 279).
Methylnaphthyl-acrylsäure (H 677).
 — benzoat 105.
 — carbinol, saures Phthalat 596 (E I 362, 363).
 — essigsäure 460 (H 668).
 — essigsäureamid 460.
 — itaconsäure (H 936).
 — propionsäure 461.
 — propylencarbonsäure (E I 287).
Methylnitro-benzamid 246, 252, 271 (H 381, 395).
 — benzamidoxim 255.
 — benzoat 244, 248, 258 (H 372, 378, 390; E I 151, 153).
 — benzoylisoharnstoff (H 382).
 — benzoylornithin (H 384; E I 156).
 — benzyloximbenzoat 202.
 — benzylmalonsäure (H 882).
 — cinnamat 402, 403, 404 (H 605, 606, 607; E I 246).
 — phenylglutarsäure (H 886, 887).
 — phenylzimtsäure (E I 299).
Methyl-nitrosyloxyisopropylketoxim, Benzoat (H 295).
 — nonylcarbinol, Benzoat (E I 64); Naphthoat (E I 275, 277); saurer Phthalsäureester (E I 355).
 — norcaradiencarbonsäureäthylester (H 538).
 — norcaradiencarbonsäureamid (H 538).
 — norhomocamphersäure (E I 319).
 — octylcarbinol, Naphthoat (E I 275); saurer Phthalsäureester (E I 354).
 — oktahydronaphthylcyanessigsäureäthylester 579.
Methylol- s. a. Oxymethyl-.
Methylolbenzamid 169 (H 207).
Methyloximinobenzoyloximinooaminopropan 212.
 — oximinobenzoyloximinophenylpropan 204.
 — oxyäthylidibenzoylguanidin 173.
Methyloxymethyl- s. a. Methylmethylo-.
Methyl-oxymethylencyclohexanonnitro- benzoylhydrazon 246.
 — oxymethylisopropenylcyclohexanon, Benzoat (E I 81).
 — oxyphenylsulfoxyd, Benzoat (E I 72).
 — pentandiolon, Dibenzoat (E I 83).
 — pentanol, Bornylencarbonsäureester 66; Camphancarbonsäureester 52.
 — pentenol, Bornylencarbonsäureester 66; Camphancarbonsäureester 52; Camphol-säureester 17.
 — pentenylbenzamid (E I 99).
 — pentenylcyclohexendicarbonsäure 579.
 — pentenyltetrahydrophthalsäure 579.
Methylpentinol, Bornylencarbonsäureester 66; Camphancarbonsäureester 52; Camphol-säureester 18.
Methylphenacal- s. Methylphenacyliden-.
Methyl-phenacetamid 300 (H 437).
 — phenacetylisoharnstoff 301.
 — phenacylidenbenzamidin (H 284).
 — phenacylidentolamidin (H 490).
 — phenäthylbenzoesäure (H 684).
 — phenäthylcarbinol, Benzoat (E I 69); saurer Phthalsäureester (E I 362).
 — phenäthylmalonsäure (E I 387).
 — phenanthrencarbonsäure (H 708; E I 306).
Methylphenylacetat 297 (H 434; E I 173).
Methylphenyläthyl- s. Methylphenäthyl-.
Methylphenyl-äthylenglykolbenzoat (H 134).
 — äthylenglykoldibenzoat (E I 74).
 — amylencarbonsäure (H 630).
 — benzhydrazid (H 321).
 — benzoessäure 472.
 — benzylcapronsäurenitril (H 689).
 — benzylessigsäure (H 684).
 — bernsteinsäure 630 (H 880).
 — brenzweinsäure (H 885).
 — bromessigsäure 349 (H 525).
 — butadiencarbonsäure 444 (H 645; E I 271).
 — butadiendicarbonsäure (H 915).
 — butadiendicarbonsäureamid (vgl. H 915).
 — butadiendicarbonsäurenitril vgl. 650 (H 915).
 — butancarbonsäure 369 (H 565; E I 220).
 — butandicarbonsäure 635, 636 (H 889; E I 388).
 — butandicarbonsäureäthylesternitril (H 889).
 — butandicarbonsäureamid (H 889).
 — butandicarbonsäurediäthylester (E I 387, 388).
 — butanolbenzoat 103.
Methylphenylbuten- s. a. Methylphenyl- butylen-.
Methylphenylbuten-carbonsäure 417, 418 (H 628; E I 263).
 — carbonsäureamid 418 (H 629).
 — dicarbonsäure 647 (H 909; E I 394).
Methylphenylbuttersäure 362, 363 (H 557, 558, 559; E I 216).
Methylphenylbuttersäure-äthylester 363, 364.
 — chlorid 362 (H 558; E I 216).
 — methylester 363.
 — nitril 362.
Methylphenylbutylen- s. a. Methylphenyl- buten-.
Methylphenyl-butylencarbonsäure 417, 418 (H 628; E I 263).
 — butylencarbonsäure, Derivate (H 628, 629).
 — butylendicarbonsäure 647 (H 909; E I 394).
 — butyramid 363.
 — butyronitril 363.
 — carbinol, Nitrobenzoat 262; saures Phthalat 595 (E I 361).
 — carbomethoxybernsteinsäuredinitril 715.
 — carboxybernsteinsäurediäthylesternitril (H 982).

- Methylphenyl-carboxyglutaconsäuretriäthylester** 717, 718 (E I 432).
 — **carboxyglutaconsäuretriäthylester**, Ozonid 718; Perozonid 717, 718.
 — **carboxyglutarsäure** (H 984).
 — **cyanacetiminoäthyläther** (H 872).
 — **cyanbernsteinsäurediäthylester** (H 982).
 — **cyanbutylencarbonsäureäthylester** (E I 395).
 — **cyanglutarsäure** (H 984).
 — **cyanglutarsäurediäthylester** (H 984).
 — **cyclopentancarbonsäure** 421.
 — **cyclopentancarbonsäureamid** (E I 272).
 — **dicyanbutan** 635.
 — **dicyanpentan** 637.
 — **dihydropyroncarbonsäureäthylester** 391.
Methylphenylendiessigsäure 632.
Methylphenylessigsäure 347, 348, 349 (H 524, 527, 528, 530; E I 206, 207, 208).
Methylphenylessigsäure- s. a. Hydratropasäure-, Tolylessigsäure-.
Methylphenyl-essigsäureäthylester 349.
 — **fulvencarbonsäurepropionsäure** (H 941).
 — **glutaconsäure** 645, 646 (E I 393).
 — **glutaconsäurediäthylester** 645, 646.
 — **glutarsäure** (H 886).
 — **glyoxalbisoximbenzoat** 204.
 — **glyoximdibenzoat** 204.
 — **glyoximmethyläther**, Benzoat 204.
 — **heptancarbonsäureamid** (E I 223).
 — **heptancarbonsäurenitril** (E I 224).
 — **hexandiencarbonsäure** (H 915).
 — **hexandicarbonsäure** 637.
 — **hydrozimtsäure** (H 685; E I 289).
 — **isobernsteinsäure** 630 (H 881).
 — **isocrotonsäure** (H 622, 623; E I 258).
 — **isopropylmalonsäure** (E I 388).
 — **itaconsäure** (H 906).
 — **malonsäure und Derivate** (H 872; E I 382).
 — **pentandiencarbonsäure** (H 915).
Methylphenylpentan-carbonsäure 372 (E I 222).
 — **carbonsäureäthylester** (E I 222).
 — **carbonsäureamid** (E I 222).
 — **carbonsäurenitril** (H 569).
 — **dicarbonsäure** 637 (E I 388).
 — **dicarbonsäurediäthylester** 637.
 — **dicarbonsäuredinitril** 637.
 — **tricarbonsäure** (H 985).
Methylphenyl-pentencarbonsäure (vgl. H 630).
 — **pentensäure** 418.
 — **propancarbonsäure** 362, 363, 364 (H 558, 559; E I 216, 217).
 — **propandicarbonsäure** (H 887).
 — **propandicarbonsäurediäthylester** (E I 387).
 — **propencarbonsäure** 413 (H 622, 623, 624; E I 258, 260).
 — **propylencarbonsäure** 413 (H 622, 623, 624; E I 258, 260).
 — **propylmalonsäurediäthylester** (E I 387).
 — **thioacetamid** 316.
 — **tolylessigsäure** 477.
 — **tolylessigsäureamid** 478.
 — **tolylessigsäurebenzylester** 478.
Methylphenyl-valeriansäure 369 (E I 220).
 — **valeriansäureäthylester** (E I 220).
 — **valeriansäureamid** 369 (H 565).
 — **valeriansäurechlorid** 369.
 — **valeriansäurenitril** 369 (E I 220).
 — **vinylessigsäure** 413 (H 622, 623; E I 258).
 — **zimtalkohol**, Benzoat 107.
 — **zimtsäure** (E I 300).
 — **zimtsäureäthylester** 489 (E I 300).
 — **zimtsäurenitril** (H 700).
Methyl-phloroglucintribenzoat (H 142).
 — **phthalamidsäure** (E I 364).
 — **phthalsäure** 618, 619 (H 862; E I 380).
 — **phthalsäurediamid** (H 862).
 — **phthalsäuredinitril** 619 (H 863; E I 380).
 — **phthalsäureiminoäthyläthernitril** (H 863).
 — **phthalsäuremethylesternitril** (H 862).
 — **pinonoximbenzoat** (H 289).
 — **propenolbenzoat** 93.
 — **propenylcarbinol**, saures Phthalat 588.
 — **propenylcyclopentenolon**, Chrysanthemum-säureester 45.
 — **propenylcyclopropancarbonsäure** 35.
 — **propenylcyclopropancarbonsäurechlorid** 35.
Methylpropyl-benzoesäure (H 561).
 — **benzolcarbonsäure** (H 561).
 — **benzylessigsäure** (E I 222).
 — **benzylmalonsäure** (E I 288).
 — **carbinol**, Benzoat 92; Dinitrobenzoat 281; saures Phthalat 587 (E I 351).
 — **cyclopropanetetracarbonsäuredinitril** (H 994).
 — **dicyanocyclopropandicarbonsäure** (H 994).
 — **glyoxalbisoximbenzoat** 203.
 — **glyoximdibenzoat** 203.
 — **hydrozimtsäure** (E I 222).
 — **phenylessigsäure** (H 568).
Methyl-quecksilbertrinitrobenzoat 285.
 — **resorcinbenzoat** (H 133).
 — **resorcindibenzoat** (H 133).
 — **selenobenzamid** (H 507).
 — **stillencarbonsäure** (H 700).
 — **stillendicarbonsäurenitril** (H 948).
 — **stovain** (E I 91).
 — **styrolcarbonsäure** (H 618; E I 257).
 — **styrylcyancrylsäure** vgl. 650 (H 915).
 — **styrylisobernsteinsäure** (H 909).
 — **styrylmethylenbenzhydrazid** (H 322).
 — **sulfonäthylbenzamid** (E I 99).
 — **sulfonpropylbenzamid** (E I 99).
 — **terephthalmethylestersäure** (E I 380).
Methylterephthalsäure 619 (H 863).
Methylterephthalsäure-diäthylester 619.
 — **dimethylester** (H 863).
 — **methylester** (E I 380).
Methyltetrahydrobenzoesäure 34 (H 47, 48; E I 24, 25); s. a. **Methyleyclohexen-carbonsäure**.
Methyltetrahydronaphthalin- s. a. Methyl-tetralin-.
Methyl-tetrahydronaphthalincarbonsäure 419 (E I 264).
 — **tetrahydronaphthoesäure** 419 (s. a. E I 264).

Methyl-tetrahydroterephthalsäure (H 776).

— tetrahydrotrimesinsäure (H 975).

— tetralincarbonsäure 419 (E I 264).

— tetralincarbonsäureäthylester 419.

— tetralincarbonsäurechlorid 419.

— tetralincarbonsäuremethylester 419.

— tetrit, Tetrabenzoat (E I 78).

Methylthio- s. a. Methylmercapto-.

Methylthiobenzamid 291, 327, 336 (H 425, 474, 507).

Methylthiobenzoessäure 336 (H 474, 507; E I 189, 196).

Methylthiobenzoessäure-äthylester 336 (E I 189, 196).

— benzylester 336.

— butylester 336.

— isoamylester 336.

— isobutylester 336.

— isopropylester 336.

— methylester 336.

— nitrobenzylester (E I 196).

— propylester 336.

Methyl-tolamidoxim (H 493).

— tolubenzylessigsäure (H 560).

— toluylaminoisobuttersäure (E I 190, 194).

— toluylaminoisobutyrylmalonsäuredimethylester (E I 191, 194).

— toluyhydroxylamin (H 491).

Methyltolyl-acrylsäure (E I 261).

— benzylbenzoessäure (E I 310).

— buttersäure 370 (E I 221; vgl. H 565, 566).

— buttersäureäthylester 370.

— buttersäureamid 370 (vgl. H 566).

— buttersäurechlorid 370.

— carbinolnitrobenzoat 262.

— diphenylmethancarbonsäure (E I 310).

— essigsäure 360 (H 551).

— glyoximdibenzoat 204.

— isocrotonsäure 418 Anm.

— pentadiencarbonsäure (H 916).

— propencarbonsäure 370 (H 566, E I 221, 222).

— vinyllessigsäure 418, 418 Anm. (E I 263).

Methyl-tricyclobutantricarbonsäure 711.

— tricyclobutantricarbonsäuretriäthylester 711.

— trimellitsäure (H 980; E I 430).

— trimesinsäure (E I 430).

— trimethylcyclopentylbuttersäure vgl.

Methyläthylcampholsäure.

— trinitrophenylmalonsäurediäthylester (E I 382).

Methyltriphenyl-acethydroxamsäure 505.

— acethydroxamsäureacetat 505.

— acetylchlorid 505 (H 716).

— butancarbonsäure 506, 507.

— essigsäure 505 (H 716).

— essigsäureäthylester 505.

— essigsäureanhydrid 505.

— essigsäurechlorid 505 (H 716).

— essigsäuremethylester (H 716).

— methancarbonsäure 505 (H 716, 717).

— methancarbonsäuremethylester 505.

— valeriansäure 506, 507.

Methyl-undecylcarbinol, saures Phthalat (E I 356).

— vinylcarbinol, Nitrobenzoat 259; saures Phthalat 588.

Methylzimtsäure 408, 409, 410 (H 614, 615, 617; E I 253, 254, 255, 256).

Methylzimtsäure-äthylester 408, 409, 411 (H 614, 615, 616, 617; E I 254, 255, 256).

— amid 409 (H 616; E I 254, 255, 256, 257).

— chlorid 408 (H 616).

— chlorojodid 358.

— dibromid 358 (H 543).

— isopropylester (H 616).

— methylester 409 (H 614, 615, 616; E I 254, 255).

— methylester 408, 409, 410, 411 (H 614, 615, 616; E I 253, 254, 255, 256).

— nitril 409 (H 617).

— propylester (H 616).

Mikrobin 226.

Milchsäureamidoxim, Dibenzoat (E I 128).

Molybdänbenzoat 86, Z. 14 v. o.

Monobenzoin 121 (H 140).

Monobenzoyl- s. Benzoyl-.

Monocarbonsäuren 3 (H 4; E I 3).

Monochlormonohydroabietinsäure 374.

Monothio- s. Thio-.

Morindontribenzoat 146 (E I 86).

Mucobromsäurebenzoylhydrazon (H 328).

Mucophenoxybromsäurebenzoylhydrazon (H 328).

Myricylbenzoat (H 114; E I 65).

Myristicinolbenzoat 124.

Myristinsäurebenzoessäureanhydrid (H 164).

Myristodibenzoin (H 140).

Myrtenol, Benzoat (E I 66); Hexahydrobenzoat (E I 5); saures Phthalat 594 (H 801).

Myrtenensäure (H 86; E I 74).

N.

Naphthaldehydnaphthoylhydrazon 454 (H 660).

Naphthalin-carbithiosäure (H 655).

— carbonsäure 449, 453, 890 (H 647, 656; E I 274, 276).

Naphthalindicarbonsäure 651, 653 (H 917, 918, 921; E I 399, 400).

Naphthalindicarbonsäure-diäthylester 652

(H 918, 919; E I 400).

— diamid (H 917, 918, 921).

— dibutylester 652.

— dichlorid 651, 652 (H 918).

— dimethylester 651, 652, 653 (H 918, 919, 921; E I 399, 400).

— dinitril 651 (H 917, 918, 921; E I 400).

— diphenylester (H 918).

— nitril (H 921).

Naphthalindihydrid- s. Dihydronaphthalin-.

Naphthalintetracarbonsäure 733 (H 1002; E I 437).

Naphthalintetrahydrid- s. Tetrahydronaphthalin, Tetralin-.

- Naphthalin-tricarbonsäure 719 (H 986).
 — tricarbonsäuretriäthylester 719.
 — tricarbonsäuretrimethylester 719.
 Naphthalsäure 651 (H 918; E I 400).
 Naphthalsäure-aminoäthylamid 652.
 — diäthylester 652 (H 919; E I 400).
 — dibutylester 652.
 — dichlorid 652.
 — dimethylester 652 (H 919).
 — nitril 652.
 Naphthalylchlorid 652.
 Naphthamid 450, 454 (H 648, 657; E I 275, 277).
 Naphthamidin 450, 454 (H 659).
 Naphthamid-jodid (H 649, 658).
 — oxim (H 650, 660).
 — oximacetat (H 650, 660).
 — oximäthyläther (H 660).
 — oximbenzoat (H 660).
 — oximcarbonsäureäthylester (H 650, 660).
 — oximidicyanid (H 660).
 — oximkohlenensäureäthylester (H 650, 660).
 — oximnaphthoat (H 660).
 Naphthanthroxansäure (E I 279).
 Naphthenyl-amidin 450, 454 (H 659).
 — amidoxim (H 650, 660).
 — amidazon (H 660).
 — dioxytetraxotsäure (H 661).
 — hydrazidin (H 660).
 Naphth-hydroxamsäure (H 649, 659).
 — hydroxamsäurenaphthoat (H 650, 660).
 — iminoäthyläther (H 658).
 — iminoisobutyläther (H 659).
 — iminoisothionaphthamid 452.
 Naphthochinon-benzoylhydrazon (H 323).
 — benzoyloximbenzoylhydrazon (H 324).
 — dimethylacetaloximbenzoat (H 294).
 — hippurylhydrazon (H 247).
 — oximbenzoat (H 294).
 — oximhippurylhydrazon (H 247).
 — oximoximbenzyläther, Benzoat (H 294).
 — oximoximethyläther, Benzoat (H 294).
 Naphthoesäure 449, 453, 890 (H 647, 656; E I 274, 276).
 Naphthoesäure-äthylester 449, 453 (H 648, 657; E I 274, 277).
 — amid 450, 454 (H 648, 657; E I 275, 277).
 — amidhydrazon (H 660).
 — amidin 450, 454 (H 659).
 — amidjodid (H 649, 658).
 — amylester (H 648, 657).
 — anhydrid 450 (H 648, 657).
 — benzalhydrazid (H 650).
 — bromäthylamid (H 649, 657).
 — bromiminoäthyläther (H 658).
 — bromiminomethyläther (H 658).
 — brompropylamid (H 649, 658).
 — chloracetaminoäthylester (E I 277).
 — chlorid 450, 454 (H 648, 657; E I 275).
 — chloriminoäthyläther (H 658).
 — chloriminomethyläther (H 658).
 — diäthylaminoäthylester 453.
 — dimethylamid (H 649).
 — hydrazid 454 (H 650, 660).
 — imidhydrazid (H 660).
 Naphthoesäure-iminoäthyläther (H 658).
 — iminoisobutyläther (H 659).
 — menthylester 449 (H 648, 657; E I 277).
 — methylester 453 (H 657; E I 274, 277).
 — naphthoesäureanhydrid (H 657).
 — nitril 450, 454 (H 649, 659; E I 275, 277).
 — oxybenzalhydrazid (H 650).
 — phenylester 449.
 Naphtholbenzoat s. Naphthylbenzoat.
 Naphtholsulfid, Benzoat 118; Dibenzoat 118 (H 135).
 Naphthonitril 450, 454 (H 649, 659; E I 275, 277).
 Naphthoyl-acetamid (H 658).
 — aminoessigsäure (H 649, 658; E I 277).
 — chlorid 450, 454 (H 648, 657; E I 275).
 — glycin (H 649, 658; E I 277).
 — harnstoff (H 658).
 — hydrazin 454 (H 650, 660).
 — hydroxylamin (H 649, 659).
 — leucylglycin 454.
 — naphthamidoxim (H 650).
 — naphthoylhydroxylamin (H 660).
 Naphthursäure (H 649, 658; E I 277).
 Naphthyl-acetonitril 456, 457 (H 667; E I 278).
 — acrylsäure 465 (H 672).
 — äthandicarbonsäure 654.
 — benzoat 105 (H 125; E I 70).
 — benzoessäure (H 711; E I 308).
 — bernsteinsäure 654.
 — butanocarbonsäure 462.
 — butandicarbonsäure 655.
 — buttersäure 461 (E I 279).
 — buttersäureäthylester (E I 279).
 — buttersäureamid (H 669).
 — butylendicarbonsäure (H 936).
 — cinnamat 389 (H 585).
 — cyanid 450, 454 (H 649, 659; E I 275, 277).
 Naphthyllessigsäure 456, 457 (H 666, 667; E I 278).
 Naphthyllessigsäure-äthylester 456 (E I 278).
 — amid (H 666, 667; E I 278).
 — chlorid (E I 278).
 — nitril 456, 457 (H 667; E I 278).
 Naphthyl-hydrozimtsäure 499.
 — isobernsteinsäure 654.
 — isobernsteinsäurediäthylester 654.
 — malonsäurediäthylester 653.
 — methacrylsäure (H 677).
 — methanbenzoessäure 498.
 Naphthylmethyl- s. a. Methylnaphthyl-
 Naphthylmethyl-benzoessäure 498, 499.
 — cyanid 456, 457 (H 667; E I 278).
 — malonsäure 654.
 — malonsäurediäthylester 654.
 — naphthoesäure 508.
 — naphthylmethylelessigsäure 509.
 — naphthylmethylmalonsäurediäthylester 698.
 Naphthyl-naphthoesäure (H 719).
 — naphthylisobuttersäure 509.
 — naphthylpropandicarbonsäurediäthylester 698.
 Naphthylnitro- s. a. Nitronaphthyl-.

- Naphthyl-nitroacetamid (H 667).
 — nitroacetonnitril (H 667).
 — nitrobenzoat 245, 250, 263 (H 392).
 — nitrobenzoyloxynaphthyläther (E I 160).
 — phenylmethancarbonsäure 498.
 — propancarbonsäure 461 (E I 279).
 — propancarbonsäureäthylester (E I 279).
 — propancarbonsäureamid (H 669).
 — propionsäure 481 (H 689).
 — propionsäure 459 (H 668; E I 279).
 — propionsäureäthylester 459.
 — propionsäureamid 459 (H 668).
 — propionsäurechlorid 459.
 — propionsäurehydrazid 459.
 — propylencarbonsäure (H 677; E I 284).
 — zimtsäure 500 (E I 308).
 Natriumbenzoat 83 (H 107; E I 59, 60).
 Neobietinsäure 433.
 Neobietinsäuremethylester 433.
 Neoisopulegol, saures Phthalat 593.
 Neomenthol, saures Phthalat (E I 359).
 Neotruixinsäure 685.
 Neotruixinsäure-bisäthylamid 685.
 — bismethylamid 685.
 — diäthylester 685, 686.
 — diamid 685, 686.
 — dichlorid 685, 686.
 — dimethylester 685, 686.
 Nickelbenzoat 86 (H 108; E I 61).
 Nitro-acetalybenzamid (H 374, 395).
 — acetylbenzamid (H 382, 395).
 — äthoxalyacetylbenzamidin (H 397).
 Nitroäthyl-benzamid (H 381).
 — benzamidin (H 386).
 — benzamidoxim (H 387, 398).
 — benzoessäure (H 527, 530).
 — phenylzimtsäure (E I 302).
 — stilbencarbonsäure (E I 302).
 — zimtsäure (H 624; E I 259).
 Nitro-alizarindibenzoat (H 160).
 — anisaldehydhydrobromid, Benzoat (E I 81).
 — anthracencarbonsäure 493.
 — anthragalloltribenzoat (H 161).
 — anthranolbenzoat (E I 70).
 — atropasäure 407.
 — atropasäuremethylester 407.
 — benzalbenzhydrazid 215 (H 321, 375, 388, 399).
 — benzalchlorbenzhydrazid (H 339).
 Nitrobenzaldehyd-benzoylhydrazon 215 (H 321).
 — chlorbenzoylhydrazon (H 339).
 — hydrat, Dibenzoat (E I 80).
 — nitrobenzoylhydrazon 256 (E I 153, 157, 164).
 Nitrobenzal-dibenzoat (E I 80).
 — dimalonsäure (H 999).
 — dimalonsäuretetraäthylester (H 1000).
 — dimalonsäuretetramethylester (H 999).
 Nitrobenzaloxim-benzoat 202 (H 289).
 — nitrobenzoat 254.
 Nitrobenzal-isopropylmalonsäuredimethylester (E I 395).
 — malonsäure 641 (H 895, 896, 897; E I 390).
 Nitrobenzal-malonsäureäthylesternitril 641 (H 896, 897).
 — malonsäureamidnitril (H 896; E I 390).
 — malonsäurediäthylester 641 (H 896, 897).
 — malonsäuredinitril 641 (E I 390).
 — malonsäuremethylesternitril (H 896).
 — malonsäurenitril (H 896, 897; E I 390).
 — nitrobenzhydrazid 256 (E I 153, 157, 164).
 — nitrobenzoylhydrazin 256 (E I 153, 157, 164).
 — phenylendiessigsäure (E I 413).
 Nitrobenzamid 246, 252, 271 (H 373, 381, 394; E I 152, 155).
 Nitrobenzamidin 254 (H 386, 397; E I 156, 164).
 Nitrobenzamidincarbonsäureäthylester (H 386).
 Nitrobenzamid-jodid (H 374, 384, 396).
 — oxim (H 375, 387, 398; E I 156).
 — oximäthyläther (H 387, 398).
 — oximbenzyläther (H 387).
 — oximcarbonsäureäthylester (H 387, 399).
 — oximdinitrophenyläther (H 387, 399).
 Nitrobenzamidrazon (H 400).
 Nitrobenzamino-acetal (H 374, 395).
 — acetaldehyd (H 374, 395).
 — butylnitrobenzoyloxypheyläther 271.
 — butyrylglycin 253.
 — crotonsäureäthylester (E I 156, 164).
 — essigsäure 246, 252, 272 (H 374, 383, 395).
 — essigsäureäthylester (H 383, 395; E I 152, 155, 163).
 — essigsäureazid 253 (E I 156, 164).
 — essigsäurehydrazid (E I 155, 163).
 — essigsäurenitril (H 383, 395).
 — methylbutanol 271.
 — methylbuten 252.
 — methylcarbaminsäureäthylester (E I 155).
 — methylcarbaminsäurebenzylester (E I 155).
 — methylcarbaminsäuremethylester (E I 155).
 — propylbisnitrobenzoyltetramethylendiamin 253.
 — propylenglykolbenzoat 272.
 — propylenglykolnitrobenzoat 272.
 — valeriansäure (H 383).
 Nitro-benzazid (H 376, 388, 400).
 — benzobromiminoäthyläther (H 385).
 — benzobromiminomethyläther (H 385).
 — benzchloriminoäthyläther (H 385, 397).
 — benzchloriminomethyläther (H 384, 396).
 Nitrobenzenyl-amidrazon (H 400).
 — dioxytetrazotsäure (H 388).
 — hydrazidin (H 400).
 — oxytetrazotsäuremethylester (H 332).
 Nitro-benzhydrazid 246, 256, 274 (H 375, 388, 399; E I 152, 156, 164).
 — benzhydroxamsäure 255 (H 387, 398).
 — benzhydroxamsäurebenzoat (H 387, 398).
 — benzhydroxamsäurenitrobenzoat (H 387, 398).
 — benzhydroximsäurechlorid 246, 255, 274 (H 375, 388, 399); Methyläther 255.
 — benziminoäthyläther (H 385, 396; E I 156).
 — benziminobuttersäureäthylester (E I 156, 164).

- Nitro-benziminomethyläther (H 384, 396).
 — benznitrolsäure 255.
 Nitrobenzoesäure 242, 247, 256 (H 370, 376, 389; E I 150, 153, 157).
 Nitrobenzoesäure-acetalyamid (H 374, 395).
 — acetoxybenzylester (E I 160).
 — acetylmethylamid 272.
 — äthylamid (H 381).
 — äthylchloracetylaminoäthylester (E I 161).
 — äthylester 245, 248, 258 (H 372, 378, 390; E I 151, 154).
 — äthylphenylester 262.
 — allylester 259 (E I 158).
 — allylnaphthylester (E I 159).
 — aminoisopropylester (H 373, 394; E I 162).
 — aminopropylester (E I 161).
 — amylester 259 (H 372, 378, 391).
 — anhydrid 245, 251, 268 (H 373, 380, 393; E I 152, 154).
 — azidoäthylester (H 391).
 — azidophenylester (H 379, 391).
 — benzhydylester 263.
 — benzylester 250, 261 (H 392).
 — bisdiäthylaminoisopropylester (H 394; E I 162).
 — bisdimethylaminoisopropylester (H 394).
 — bornylester (E I 158).
 Nitrobenzoesäurebrom-äthylamid (H 381).
 — äthylester 258 (E I 158).
 — allylester (H 391).
 — amid (H 374, 384, 396).
 — amylester (H 391).
 — benzylester 251, 267.
 — dimethylphenylester (E I 152).
 — propylamid (H 374, 382, 395; E I 162).
 — propylester 258 (E I 158).
 Nitrobenzoesäure-butylamid 271.
 — butylester 249, 259.
 — camphenilylester (E I 158).
 Nitrobenzoesäurechlor-acetaminoäthylester (E I 152, 161).
 — acetaminobutylester (E I 162).
 — acetaminoisopropylester (E I 162).
 — acetaminomethylpropylester (E I 162).
 — acetaminopropylester (E I 161).
 — acetoxypropylamid (E I 163).
 — äthylester 258 (H 390; E I 158).
 — allylphenylester (E I 159).
 — amid (H 384).
 — benzylester 261 (E I 152, 154, 160).
 — dimethylphenylester (E I 159).
 — isopropylester (H 391).
 — methylamid (H 384).
 — phenoxyäthylester (E I 159).
 — phenylester (H 378).
 Nitrobenzoesäure-cinnamylester 262.
 — cyanisopropylester (E I 154).
 — cyclohexylester 249, 260.
 Nitrobenzoesäurediäthylamino-äthylester (H 373, 393; E I 161).
 — butylester (H 394).
 — isopropylester 269 (H 394).
 — methyldiäthylcarbinester (H 394; E I 162).
 — propylester 269.
 Nitrobenzoesäure-dibromisopropylester 259.
 — dibromphenylester (E I 159).
 — dibrompropylester 258.
 — dichlorisopropylester 259 (H 391).
 — dichlornitrophenylester 249, 250.
 — dichlorphenylester 249.
 — dichlorpropylester 258.
 — diisoamylaminoäthylester (H 394; E I 161).
 — diisobutylaminoäthylester (H 394; E I 161).
 — diisopropylaminoäthylester (H 394; E I 161).
 — diiodisopropylester 259.
 Nitrobenzoesäuredimethyl-amid 252 (H 373).
 — aminoäthylester (H 393; E I 161).
 — aminoäthylpropylester (E I 162).
 — aminoisopropylester 269.
 — cyclohexylester (E I 151).
 — phenoxyäthylester (E I 159).
 Nitrobenzoesäure-dinitrophenylester (H 379, 391).
 — fenchylester 260 (E I 158).
 — hydrocinnamylester 262.
 — isoamylamid 252.
 — isobornylester 249 (E I 159).
 — isobutylester (E I 158).
 — isopropylcyclohexylester (E I 152).
 — isopropylester 258 (H 391).
 — jodäthylester 258.
 — jodphenylester (H 379).
 — menthylester 245, 249, 260 (H 372, 378, 391; E I 152, 154, 158).
 — methoxyallylphenylester (H 392; E I 160; s. a. H 373, 380).
 — methoxydiallylphenylester (E I 160).
 — methoxyphenoxyäthylester (E I 159).
 Nitrobenzoesäuremethyl-acetylamid 272.
 — allylphenylester (E I 159).
 — amid 246, 252, 271 (H 381, 395).
 — benzhydriphenylester (H 379).
 — chloramid (H 384).
 — cyclohexylester (E I 151).
 — diäthylaminomethyläthylcarbinester (H 394; E I 162).
 — ester 244, 248, 258 (H 372, 378, 390; E I 151, 153).
 — phenäthylester 262.
 Nitrobenzoesäure-naphthylester 245, 250, 263 (H 392).
 — nitrobenzoyloxyäthylamid (E I 155, 162).
 — nitrobenzylester (H 373, 379, 392; E I 152, 154, 159).
 — nitromethylphenylester (H 379, 392).
 — nitrophenyläthylester (E I 154).
 — nitrophenylester 245, 249, 261 (H 379, 391; E I 152).
 — octylester 245, 249, 259.
 — oxyäthylester 263 (E I 159).
 — oxyamidoxim (E I 156).
 — oxypropylamid (E I 163).
 — phenacylester (E I 160).
 — phenäthylester 262.
 — phenoxyäthylester (E I 159).
 — phenylester 249, 261.
 — propylester (H 391; E I 151).
 — thymoxyisopropylester (E I 160).

Nitrobenzoesäure-thymoxypropylester (E I 160).

- tolylester 245, 250, 261.
 - tolyloxyäthylester (E I 159).
 - tribromnitrophenylester (H 373, 379).
 - trichloräthylester 258 (H 378).
 - trichlornitrophenylester (H 372, 379).
 - trichlorphenylester (H 379).
 - trimethylcyclohexylester (E I 152, 154).
- Nitro-benzoinbenzoat** (H 153; E I 82).
- benzoltetracarbonsäure 731.
 - benzoltricarbonsäure 712 (H 978).
 - benzonitril 246, 254, 273 (H 374, 385, 397; E I 156, 164).
 - benzoximinophenyläther (H 399).

Nitrobenzoyl-alanin 272, 273.

- alaninäthylester 272, 273.
- aminobutyrylglycin 273.
- asparagin 253, 273.
- benzaldoxim 202 (H 289).
- benzamid (H 382).
- benzhydroximsäurenitrobenzoat (H 398).
- benznitrolsäure 255.
- bromid 252, 271.
- campherhydrazon (E I 164).
- carbamidsäureäthylester (E I 163).
- chlorid 245, 252, 270 (H 373, 381, 394; E I 162).
- cholin 251, 268.
- dithiocarbamidsäureäthylester (H 382).
- dithiocarbamidsäuremethylester (H 382).
- glutaminsäure 246.
- glycin 246, 252, 272 (H 374, 383, 395).

Nitrobenzoylglycyl-glycin (E I 155).

- glycinäthylester (E I 163).
- glycinazid (E I 163).
- glycinbenzalhydrazid (E I 163).
- glycinhydrazid (E I 163).

Nitrobenzoyl-glykolsäureäthylester (E I 161).

- glykolsäureamid (E I 161).
- guanidin (E I 155).
- harnstoff (H 382; E I 152, 163).
- hexylaminopropylarbonsäure 254.
- hydrazin 246, 256, 274 (H 375, 388, 399; E I 152, 156, 164).
- leucylglycin 273.

Nitrobenzoyl-milchsäuremethylester 245, 251.

- nitrat (H 381).
- ornithin (H 384).

Nitrobenzoyloxy-acrylsäureäthylester (H 393).

- äthylcarbamidsäureäthylester 255, 274.
- äthylcarbamidsäurebutylester 255, 274.
- äthylcarbamidsäurepropylester 255, 274.
- äthylnitrophenylsulfid 264.
- äthylurethan 274; s. a. 255.
- anthracen (E I 70).
- benzaldehyd 133, 268 (E I 81, 160).
- benzaldehydsemicarbazon (E I 160).
- butylbenzol 262.
- carbamidsäureäthylester 254, 273.
- carbamidsäurebutylester 254, 274.
- carbamidsäurepropylester 254, 274.
- cyanocrotonsäureäthylester (E I 161).

Nitrobenzoyloxy-diäthylaminoäthylbutter-
säureäthylester 270.

- dimethylaminodiäthyläther 250.
- dimethylaminoisobuttersäureäthylester (H 394).
- dimethyldiphenyläther 251.
- diphenyl (H 126).
- diphenylsulfid 265.
- essigsäureäthylester (E I 161).
- essigsäureamid (E I 161).
- isobuttersäurenitril (E I 154).
- methylacrylsäureäthylester (H 393).
- methylbenzylketon 268.
- methylcamphan 261.
- methylenbernsteinsäureäthylester (H 393).
- methylen-desoxybenzoin (E I 160).
- methylen-glutaconsäureäthylester (E I 161).
- methylmenthon 268.
- methyltriphenylcarbinol (H 380).
- methyltriphenylmethan (H 379).
- octylsebacinsäure (E I 154).
- oxodiphenylpropylen (E I 160).
- phenylacetone 268.
- phenyläthylalkohol (E I 74).
- phenylpenten 263.
- propionsäuremethylester 245; s. a. 251.
- propiophenon 268.
- styrol (E I 69).
- tetralin 263.
- tetramethylcyclopentanone 268.
- toluol 98, 99, 100 (H 120, 121).
- triphenylcarbinol 120 (H 380).
- urethan 254, 273.
- xylol 102.

Nitrobenzoyl-propylaminopropylarbonsäure 254.

- semicarbazid (E I 157).
 - serin (H 395, 396).
 - thiocarbamidsäuremethylester (H 382).
 - thiocarbimid (H 382).
 - urethan (E I 163).
 - weinsäureäthylester (H 380).
- Nitrobenzyl-benzamidoxim** (H 307, 387).
- benzoylhydroxylamin 213 (H 302).
 - brommalonsäure 622.
 - buttersäure 362 (H 559).
 - buttersäureäthylester 362.
 - cyanacetamid (H 871).
 - cyanid 311, 312, 313 (H 455, 456, 457; E I 182, 183, 184).
 - glutarsäure (H 885).
- Nitrobenzyliden-bisbenzamid** 169.
- cyanessigsäureäthylester 641 (H 896).
 - dinaphtholdibenzoat 121.
 - dithymoldibenzoat 120.
 - malonsäure 641 (H 895, 896, 897; E I 390).
 - malonsäureäthylesternitril 641 (H 896, 897).
 - malonsäureäthylester 641 (H 896, 897).
 - malonsäuredimethylester 641.
 - malonsäuredinitril 641 (E I 390).
- Nitrobenzyl-malonsäure** 621 (H 871).
- malonsäureamidnitril (H 871).
 - malonsäureäthylester 621 (H 871).

- Nitrobenzyl-malonsäurediamid 621 (H 871).
 — malonsäuredimethylester 621, 622.
 — nitrobenzylesigsäure (H 683).
 — nitrobenzylmalonsäurediäthylester (H 938).
 — zimtsäure 488.
 — zimtsäureamid 488.
 Nitro-bisbromphenylbernsteinsäuredinitril (H 933).
 — brenzcatechinäthylätherbenzoat (E I 72).
 — brenzcatechindibenzoat (E I 72).
 — brenzcatechinmethylethylätherbenzoat 112 (H 131).
 Nitrobrom- s. a. Bromnitro-.
 Nitro-bromäthylbenzamid (H 381).
 — brommethylbenzonitril (H 505).
 — bromphenylacetamid 314 (E I 184).
 — bromphenylacetonitril (H 458; E I 185).
 — bromphenylzimtsäure (H 697; E I 296).
 — brompropylbenzamid (H 374, 382, 395).
 — butylbenzamid 271.
 — butylbenzoesäure 365 (H 560).
 — butylisophthalsäure (H 888).
 — carbäthoxybenzamidin (H 386).
 — carbäthoxybenzamidoxim (H 387, 399).
 — carbäthoxybenzoylchlorid 606 (E I 369).
 — carbomethoxyphenyljodidchlorid (H 410).
 Nitrocarboxyphenyl-acrylsäure (H 898).
 — cyclopropandicarbonsäure (H 985).
 — essigsäure 618 (H 860, 862; E I 379).
 — jodidchlorid (H 410).
 — propionsäure (H 873).
 Nitrochlor- s. a. Chlornitro-.
 Nitrochlormethyl-benzamid (H 472, 504).
 — benzoessäure (H 504).
 — benzoessäureäthylester 335.
 — benzoessäureamid (H 472, 504).
 — benzonitril (H 473, 482, 504).
 Nitro-chloroxypropylbenzamid 271.
 — chlorphenylzimtsäure 485.
 — chlorphenylzimtsäurenitril (H 697).
 — cinnamalmalonsäure (H 913, 914).
 — cinnamalmalonsäurediäthylester (H 914).
 — cinnamalmalonsäuredimethylester 649, 650.
 — cinnamoylchlorid 404 (H 605).
 Nitrocinnamyliden-malonsäure (H 913, 914).
 — malonsäurediäthylester (H 914).
 — malonsäuredimethylester 649, 650.
 Nitrocuminsäure (H 549, 550).
 Nitrocyan-benzoessäure (H 828).
 — benzylbromid (H 505).
 — benzylchlorid (H 473, 482, 504).
 — diphenylcarbonsäure (H 925).
 — diphenylmethan (H 676).
 — naphthalin 452, 455 (H 652, 653, 663, 664).
 — phenylesigsäureäthylester (E I 380).
 — phenylmalonsäuredimethylester (E I 430).
 — stilben 486 (H 698, 699; E I 296, 297); s. a. Nitrophenylzimtsäurenitril.
 — stilbencarbonsäure (H 947; E I 412).
 — stilbencarbonsäureäthylester (E I 412).
 — stilbendibromid 473 (H 680; s. a. H 679).
 — stilbendichlorid (E I 285, 286).
 — zimtsäure (H 896, 897; E I 390).
 Nitrocyan-zimtsäureäthylester 641 (H 896, 897).
 — zimtsäureamid (H 896; E I 390).
 — zimtsäuremethylester (H 896).
 Nitrodibenzamid (H 382).
 Nitrodibenzoyloxy-anthrachinon (H 160).
 — dimethyl-diisopropyltriphenylmethan 120.
 — styrol (E I 74).
 Nitro-dicyandibenzyl 668.
 — dicyanstyrol (E I 390).
 — dimethoxybenzophenonoximbenzoat (E I 126).
 Nitrodimethyl-allylbenzamid 252.
 — benzamid 252 (H 373).
 — benzamidoxim 255.
 — benzamidoximcarbonsäureäthylester 255.
 — benzoessäure 353 (H 534, 537; E I 209, 210).
 — benzonitril (H 534; E I 209, 210).
 — benzoylbenzamidoxim 255.
 — benzoylchlorid 353.
 — butylbenzoessäure (H 570).
 — hydrozimtsäure (H 559).
 — isophthalsäure 628.
 — isophthalsäuredimethylester 628.
 — phenylesigsäure (H 552).
 — phenylthioacetamid 317.
 Nitro-dinitrophenylbenzamidoxim (H 387, 399).
 — dinitrophenylzimtsäuremethylester (H 698).
 — diphenamidsäure 659.
 Nitrodiphensäure 658, 659 (H 925).
 Nitrodiphensäure-amid 659.
 — dichlorid 659.
 — methylesternitril (H 925).
 — nitril (H 925).
 Nitrodiphenyl-äthylmalonsäurediäthylester 670.
 — äthylmalonsäuredimethylester 670.
 — bernsteinsäure 668.
 — butadiencarbonsäuremethylester 496.
 — carbonsäure (H 670).
 — cyanbutadien 496.
 — dicarbonsäure 658, 659, 664 (H 925).
 — methancarbonsäurenitril (H 676).
 — methandicarbonsäure 665.
 — propencarbonsäure 488.
 — tetracarbonsäure (E I 438).
 Nitro-dracylsäure s. 4-Nitrobenzoessäure (H 389).
 — durylsäure (H 555).
 — glyoxim, Dibenzoat (E I 128).
 — guajacolbenzoat 112 (H 131).
 — hippenylcarbaminsäureäthylester (E I 155).
 — hippenylcarbaminsäurebenzylester (E I 155).
 — hippenylcarbaminsäuremethylester (E I 155).
 — hippuraldehyd (H 374, 395).
 Nitrohippursäure 246, 252, 272 (H 374, 383, 395).
 Nitrohippursäure-äthylester (H 383, 395; E I 152, 155, 163).
 — azid 253 (E I 156, 164).
 — benzalhydrazid (E I 155, 164).
 — cinnamalhydrazid (E I 155).

- Nitrohippursäure-hydrazid (E I 155, 163).
 — isopropylidenhydrazid (E I 155, 164).
 — nitril (H 383, 395).
 — oxybenzalhydrazid (E I 156).
 Nitrohippurylamino-essigsäure (E I 155).
 — essigsäureäthylester (E I 163).
 — essigsäureazid (E I 163).
 — essigsäurebenzalhydrazid (E I 163).
 — essigsäurehydrazid (E I 163).
 Nitro-homophthalsäure 618 (H 860).
 — homophthalsäurediäthylester (H 860).
 — homophthalsäuredimethylester 618.
 — homoterephthalsäure (H 862; E I 379).
 — hydratropasäure (H 526; E I 207).
 — hydratropasäurenitril (E I 207).
 — hydrindencarbonsäure 412 (E I 257).
 — hydrindencarbonsäureamid 412.
 — hydrindencarbonsäure (E I 392).
 Nitrohydrochinon-benzoat 114 (E I 73).
 — bisnitrobenzoat 251.
 — dibenzoat 114 (H 133; E I 73).
 — methylätherbenzoat (E I 73).
 Nitrohydrozimsäure 346 (H 521, 522; E I 204).
 Nitrohydrozimsäure-amid 346.
 — bromamid 346.
 — carbonsäure (H 873).
 — chlorid 346 (E I 204).
 — methylester 346.
 — nitril 346.
 Nitro-indencarbonsäure 440.
 — isoamylbenzamid 252.
 — isobutylglycerindibenzoat 122.
 — isobutylglycerintribenzoat 122 (E I 77).
 — isodurylsäure (H 553).
 — isophthalmethylestersäure (E I 373).
 Nitroisophthalsäure 610 (H 839, 840; E I 373).
 Nitroisophthalsäure-amid (E I 373).
 — diäthylester (H 840).
 — dimethylester 611 (H 839, 840; E I 373).
 — methylester 611 (E I 373).
 — methylesteramid (E I 373).
 — methylesterchlorid (E I 373).
 Nitro-isopropenylbenzoesäure (H 619).
 — isopropylbenzoesäure (H 549, 550).
 — isopropylcyanstilben (E I 302, 303).
 — isopropylidenbenzhydrazid (H 375, 388, 399).
 — isopropyl-naphthoesäure 461.
 — isopropylstilbencarbonsäurenitril (E I 302, 303).
 — isopropylzimsäure (H 629).
 — isovanillinbenzoat (H 155).
 — kresolbenzoat 98, 99, 100 (H 120, 121).
 — mesitylendicarbonsäuredinitril (H 884).
 — mesitylensäure (H 537; E I 210).
 — methoxybenzoyloxybenzaldehyd (H 155).
 — methoxybenzoyloxystyrol (E I 74).
 — methoxymethylzimtaldehyd 888.
 Nitromethyl-äthylbenzamidoxim 255.
 — äthylbenzamidoximcarbonsäureäthylester 255.
 — benzamid 246, 252, 271, 323 (H 381, 395, 471, 472, 481, 482, 502; E I 189, 191, 192).
 — benzamidoxim 255.
 Nitromethylbenziminomethyläther (H 502).
 Nitromethylbenzoesäure 326, 334 (H 471, 480, 481, 482, 501, 502, 507; E I 188, 189, 191, 192, 196).
 Nitromethylbenzoesäure-äthylester 334 (H 481, 502; E I 189).
 — amid (H 472, 481, 482, 502; E I 189, 191, 192).
 — amidoxim (H 502).
 — anhydrid (E I 189).
 — chlorid (H 471, 472, 481; E I 189, 192).
 — diäthylaminoäthylester 334.
 — dimethylamid (H 471, 472, 481, 502).
 — methylamid (H 471, 472, 481, 502).
 — methylester 334 (H 471, 472, 481, 482, 502; E I 189, 196).
 Nitromethyl-benzonitril 323, 334 (H 471, 472, 481, 482, 501, 503; E I 188, 189, 191, 192, 196).
 — benzoylchlorid 334 (H 471, 472, 481; E I 189, 192).
 — benzoylweinsäurediäthylester (H 502).
 — cyanphenylmalonsäuredimethylester (E I 431).
 — cyanstilben (E I 300).
 — cyanstilbendichlorid (E I 289).
 — cyclobutan-carbonsäure (E I 4).
 — isophthalsäure (H 864).
 — naphthoesäure 458.
 — naphthylessigsäure 460.
 — naphthylessigsäuremethylester 460.
 — naphthylessigsäurenitril 460.
 — phenylbenzoat 98, 99, 100 (H 120, 121).
 — phenylessigsäure (H 529, 530; E I 208).
 — phenylessigsäurenitril (E I 208).
 — phenylglutarsäure (H 887).
 — phenylzimsäure (E I 299).
 — stilbencarbonsäure (E I 299).
 — stilbencarbonsäureäthylester (E I 300).
 — stilbencarbonsäuremethylester (E I 299).
 — stilbencarbonsäurenitril (E I 300).
 — zimsäure (H 615, 616, 617; E I 256, 257).
 Nitronaphthalindicarbonsäure 653 (H 920).
 Nitronaphthalsäure 653 (H 920).
 Nitronaphthoesäure 451, 452, 455 (H 652, 653, 663, 664, 665; E I 276, 278).
 Nitronaphthoesäure-äthylester 451, 452, 455, 456 (H 652, 653, 664, 665).
 — amid 451, 452 (H 652, 653, 664).
 — isopropylester (H 664).
 — methylester 452.
 — methylester 452 (H 653, 664).
 — nitril 452, 455 (H 652, 653, 663, 664).
 Nitronaphthyl-acetamid (H 667).
 — acetonnitril (H 667).
 — essigsäure 457 (E I 279).
 — zimsäure (E I 308).
 Nitronitro-benzylbenzoesäure 472.
 — phenylacrylsäure (H 609).
 — phenylacrylsäureäthylester 406 (H 609).
 — phenylzimsäure 485 (H 697, 698).
 — phenylzimsäureamid 485, 486.
 — phenylzimsäurenitril 486 (H 698).

Nitro-oximinooacetaldoxim, Dibenzoat
(E I 128).

- oxooximinomethylhydrinden, Benzoat
(E I 125).
- oxybenzoyloxyäthylbenzol (E I 74).
- oxymethoxybenzalbenzhydrazid (H 388).
- phenacetaminoessigsäure 312, 313 (H 456;
E I 183).
- phenacetonnitril (H 455, 456; E I 182, 183).
- phenacetursäure 312, 313 (H 456; E I 183).
- phenacetylchlorid 312 (E I 183).
- phenacetylarnstoff 313 (E I 183).
- phenäthylbenzoat 101.
- phenoxyäthylbenzamid (H 205).
- phenoxyäthylidibenzamid (H 214).
- phenoxybenzoyloxyäthan (H 129).

Nitrophenyl-acetaldehydnitrobenzoylhydr-
azon 256.

- acetamid 312, 313 (H 455, 456, 457;
E I 182).
- acetamidoxim (H 457).
- acetonnitril 311, 312, 313 (H 455, 456, 457;
E I 182, 183, 184).
- acetonoximbenzoat 202.
- acrylsäure 402, 404, 407 (H 604, 605, 606;
E I 245, 246, 247).
- benzhydroximsäure (H 399).
- bernsteinsäure (H 868).
- bromacetamid 314.
- bromacetonnitril 314.
- bromcyanitromethan 315.
- bromnitroacetonnitril 315.
- bromphenylcyanbutadien 496.
- butadiencarbonsäure (H 641).
- buttersäure 356 (H 541).
- buttersäurechlorid (E I 212).
- butyramid 356.
- butyronitril 356.
- cinnamat 388.
- cinnamylacrylsäuredibromid (H 702).
- cyanessigsäureäthylester 616.
- cyanmethan 313 (H 457; E I 184).
- cyclopropanancarbonsäure (H 620).
- cyclopropanedicarbonsäure (H 904).
- dicarboxyglutarsäure (H 999).
- dicarboxyglutarsäuretetraäthylester
(H 1000).
- dicarboxyglutarsäuretetramethylester
(H 999).
- dichloressigsäure 314.
- dichloressigsäurenitril 314.
- dicyanessigsäureäthylester 713.

Nitrophenylenessigsäurepropionsäure (H 884).

Nitrophenylessigsäure 311, 312 (H 454, 455;
E I 182, 183).

Nitrophenylessigsäure-äthylester 312, 313

- (H 455, 456, 457; E I 182, 183).
- amid 312, 313 (H 455, 456, 457; E I 182).
- azid (E I 184).
- chlorid 312 (E I 183).
- diäthylaminoäthylester (E I 183).
- dimethylamid 312 (H 456).
- hydrazid (E I 184).
- methylamid 311 (H 456).
- methylester (H 454, 456).

Nitrophenyl-essigsäurenitril s. Nitrobenzyl-
cyanid.

- glutarsäure (H 879).
- isobuttersäure (H 543).
- isophthalsäure 664.
- isophthalsäurediäthylester 664.
- isophthalsäuredimethylester 664.
- ketenmethylimid (E I 183).
- nitrobenzoat 245, 249, 261 (H 379, 391;
E I 152).
- nitrophenylcyanbutadien 497.
- propandicarbonsäuredimethylester (E I 385).
- propantetracarbonsäuretetramethylester
(H 999).

Nitrophenylpropionsäure 438 (H 636, 637;
E I 267).

Nitrophenylpropionsäure-äthylester 438, 439
(H 637, 638; E I 267).

- amid 438.
- chloramid 438.
- methylester 438 (E I 267).
- Nitrophenyl-propionamid 346.
- propionitril 346.

Nitrophenylpropionsäure 346 (H 521, 522, 526;
E I 204, 207).

Nitrophenylpropionsäure-äthylester (H 521,
522).

- amid (H 522).
- dimethylamid (H 522).
- methylamid (H 522).
- nitril (E I 207).

Nitrophenyl-propionylchlorid 346 (E I 204).

— propylidenbenzhydrazid (H 388).

Nitrophenylzimsäure 483, 484 (H 693, 694,
695, 696; E I 295, 296).

Nitrophenylzimsäure-äthylester 484 (H 693,
694).

- amid 484 (E I 296).
- chlorid 483, 484 (H 695).
- methylester 483, 484 (H 693, 694, 695, 696).
- naphthylester (H 697).
- nitril 483, 484, 485 (H 694, 695, 696, 697;
E I 295, 296).
- phenylester (H 696).
- tolylester (H 694, 695, 696, 697).

Nitrophthal-äthylestersäure 605, 606 (H 826,
830; E I 368, 370).

- amidsäure (H 828).
- amyloestersäure (H 826, 827; E I 368).
- benzyloestersäure (E I 369).
- isoamyloestersäure 606 (H 827; E I 368).
- isobutyloestersäure 606 (E I 368).
- menthyloestersäure (E I 368).
- methylestersäure 605 (H 825, 830; E I 367,
370).
- propyloestersäure (E I 368).

Nitrophthalsäure 605, 606 (H 823, 828; E I 367,
370).

Nitrophthalsäure-äthylester 605, 606 (H 826,
830; E I 368, 370).

- äthylesterchlorid 606 (E I 369).
- äthylestermenthyloester E I 368, 369).
- amid 606 (H 828).
- amyloester 606 (H 826, 827; E I 368).
- azid (E I 370).

Nitrophthalsäure-benzalhydrazid (E I 370).
 — benzylester (E I 369).
 — benzylesterchlorid (E I 370).
 — bisnitrobenzylester (E I 369).
 — butylester 606.
 — diäthylester 606, 607 (H 826, 831; E I 368).
 — diamid (H 828, 831).
 — dichlorid (H 827).
 — dimethylester 607 (H 826, 830).
 — hexylester 606.
 — hydrazid (E I 370).
 — isoamylester 606 (H 827; E I 368).
 — isobutylester 606 (E I 368).
 — isobutylesterchlorid (E I 370).
 — isobutylestermenthylester (E I 369).
 — isopropylester 606.
 — menthylester (E I 368).
 — menthylesterbenzylester (E I 369).
 — methylester 605 (H 825, 830; E I 367, 370).
 — methylesterchlorid (E I 369).
 — methylestermenthylester (E I 368, 370).
 — nitril (H 828).
 — phenylpropylester (E I 369).
 — propylester 606 (E I 368).
 — propylesterchlorid (E I 370).
 — propylestermenthylester (E I 369).
Nitro-phthalylchlorid (H 827).
 — propylbenzoesäure (H 544, 545).
 — protocatechualdehydmethylätherbenzoat (H 155).
 — protococasäure (H 612).
 — pyrogallolbenzoat (H 142).
 — pyromellitsäure 731.
 — resorcinbenzoat (H 132; E I 72).
 — resorcinbisnitrobenzoat (H 380).
 — resorcindibenzoat (H 132).
 — resorcinmethylätherbenzoat (H 132).
Nitroso- s. a. Isonitroso-, Oximino-.
Nitrosobenzoessäure 241, 242 (H 368, 369; E I 150).
Nitrosobenzoessäure-äthylester 242 (H 369; E I 150).
 — isobutylester (E I 150).
 — isopropylester (E I 150).
 — methylester (H 369; E I 150).
 — oxyäthylester 242.
 — propylester (E I 150).
Nitroso-cyanbenzoessäure 614.
 — dibenzoyloxynaphthalin 118.
 — dibenzoyloxytoluol 114.
 — dinitrobenzoessäure (H 417).
 — formamidoxim, Benzoat (H 299).
 — kresorcindibenzoat 114.
 — methylbenzamid (H 269).
 — methylbenzoessäure (H 480).
 — methylbenzoylhydrazin (E I 135).
 — methylbenzoyloxyäthylamin (H 174).
 — naphtholbenzoat (H 125).
 — nitrobenzoessäure 278, 279 (H 411).
 — nitrobenzoessäuremethylester 278 (H 411).
 — nitrodimethylbenzoessäure (H 534).
 — nitroxylsäure (H 534).
 — phenylacrylsäure (H 603).
 — terephthalsäurenitril 614.
 — toluylsäure (H 480).

Nitroso-zimtsäure (H 603).
 — zimtsäureäthylester (H 603, 604).
 — zimtsäuremethylester (H 604).
Nitrostilben-carbonsäure 486 (H 699; E I 296, 297); s. a. Nitrophenylzimtsäure.
 — carbonsäureäthylester 486 (E I 297).
 — carbonsäureäthylesterdichlorid (E I 286).
 — carbonsäureessigsäure (E I 413).
 — carbonsäuremethylester 486 (E I 297).
 — carbonsäurenitril 486 (H 698, 699; E I 296, 297).
 — dicarbonsäure (H 947; E I 411, 412).
 — dicarbonsäureäthylesternitril (E I 412).
 — dicarbonsäuredimethylester (E I 412).
 — dicarbonsäurenitril (H 947; E I 412).
Nitrostyryl-acrylsäure (H 641).
 — äthylmalonsäuredimethylester (E I 395).
Nitrosyl-benzhydroximsäurecarboxymethyläther (H 316).
 — nitrobenzhydroximsäureäthyläther (H 399).
 — zimhydroximsäureäthyläther (H 590).
Nitroterephthal-äthylestersäure (E I 377).
 — butylestersäure (E I 377).
 — menthylestersäure (E I 377).
 — methylestersäure (H 852; E I 377).
 — propylestersäure (E I 377).
Nitroterephthalsäure 614 (H 851; E I 377).
Nitroterephthalsäure-äthylester (E I 377).
 — äthylestermenthylester (E I 377).
 — bisdiäthylaminoäthylester 614.
 — butylester (E I 377).
 — butylestermenthylester (E I 378).
 — diäthylester 614.
 — diamid (H 852).
 — dichlorid 615 (H 852).
 — dimenthylester (E I 378).
 — dimethylester 614 (H 852; E I 377).
 — dipropylester (H 852).
 — menthylester (E I 377).
 — methylester (H 852; E I 377).
 — methylestermenthylester (E I 377).
 — propylester (E I 377).
 — propylestermenthylester (E I 377).
Nitroterphenyl-carbonsäure 499.
 — carbonsäureäthylester 500.
 — carbonsäureamid 500.
 — carbonsäurechlorid 500.
 — carbonsäuremethylester 500.
 — carbonsäurepropylester 500.
Nitrotetramethylbenzonitril (H 564).
Nitrothio-benzamid 292.
 — benzoessäure (H 427; E I 171).
 — benzoessäureamid 292.
 — benzoessäuretolylester 292.
Nitrothiophthalsäure-äthylester 607.
 — amylester 607.
 — benzylester 608.
 — butylester 607.
 — heptylester 607.
 — isoamylester 607.
 — isobutylester 607.
 — isopropylester 607.
 — phenylester 607.
 — propylester 607.

Nitro-toliminomethyläther (H 502).
 — tolunitril (H 503).
 — toluoltricarbonsäuretriäthylester 713.
 — toluylsäure 326, 334 (H 471, 480, 481, 482, 501, 502, 507; E I 188, 189, 191, 192, 196); s. a. Nitrophenylessigsäure.
 — toluylsäureamid (H 502).
 — toluylsäuredimethylamid (H 502).
 — toluylsäuremethyamid (H 502).
 Nitrotolyl- s. a. Nitromethylphenyl-.
 Nitro-tolylacetonitril 349, 350 (H 528, 529; s. a. E I 208).
 — tolylzimtsäure (H 700; E I 299).
 — tolylzimtsäuremethylester (E I 299).
 — tribenzoyloxyanthrachinon (H 161).
 — trimellitsäure 712 (vgl. H 978).
 — trimethylbenzamidin 254.
 — trimethylbenzoesäure (H 553, 555).
 — trimethylzimtsäure (H 629).
 — uvitinsäure (H 864).
 — vanillinbenzoat (H 155).
 — xylenolbenzoat 102.
 — xyllysäure s. Nitrodimethylbenzoesäure.
 Nitrozimtsäure 402, 404 (H 604, 605, 606; E I 245, 246, 247).
 Nitrozimtsäure-äthylester 402, 403, 404 (H 605, 606, 607; E I 246, 247).
 — amid 402 (H 605, 607; E I 246, 247).
 — anhydrid (H 607).
 — azid 404.
 — benzoylhydrazid 403.
 — benzylidenhydrazid 403.
 — carbonsäure (H 898).
 — chloramid (E I 246, 247).
 — chlorid 404 (H 605).
 — cyclohexylester 402.
 — diäthylaminoäthylester (H 606, 607).
 — dibromid 347 (H 523, 524; E I 204, 205).
 — dibromidcarbonsäure (H 873).
 — hydrazid 403.
 — menthylester 402, 403, 404.
 — methylester 402, 403, 404 (H 605, 606, 607; E I 246).
 — nitril 402, 403, 404 (H 605).
 — nitrobenzylester (E I 246, 247).
 — phenylester 404.
 Nitrylbenzhydroximsäure (H 316).
 Nomenklatur: isocyclische Carbonsäuren (H 1—3).
 Pentalan (Bezifferung) 566 Anm. 2.
 m-Terphenyl (Bezifferung) 499 Anm.
 Nonandiolbinitrobenzoat 264.
 Nononaphthensäure (H 30; E I 15).
 Nononaphthensäure, Derivate (H 30; E I 15).
 Nonyl-benzamid (E I 98).
 — cyclohexylessigsäure 27.
 — cyclohexylmalonsäurediäthylester 551.
 Nonylcyclopentenyl-äthylelessigsäure 61.
 — äthylmalonsäurediäthylester 574.
 — essigsäure 57.
 — malonsäurediäthylester 573.
 Nonyl-cyclopentylelessigsäure 26.
 — cyclopentylmalonsäurediäthylester 551.
 — cyclopropylmethylelessigsäure 25.

Nonyl-cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester 550.
 — cyclopropylpropionsäure 25.
 — dinitrobenzoat 281.
 — methoxybenzoyloxyphenäthylketon 138.
 Noragathensäure 374.
 Norcamphancarbonsäure 47 (E I 37).
 Norcamphersäure 518, 529 (H 729, 739; E I 319).
 Norcamphersäure-diamid (H 729).
 — dihydrazid 518.
 — dimethylester 518 (H 729).
 Norcampholensäure (H 62; E I 33).
 Norcaradiencarbonsäure (H 507).
 Norcaradiencarbonsäure, Derivate (H 508).
 Norcaran-carbonsäure 35.
 — carbonsäureäthylester 35.
 — dicarbonsäure (H 778).
 Norcedrendicarbonsäure 569.
 Norcedrendicarbonsäure-dimethylester 570.
 — methylester 570.
 Norcholansäure vgl. 376.
 Norcholidansäure vgl. 737.
 Noreksantalsäure (H 88).
 Norisocampholsäure 15 (E I 14).
 Norisocampholsäure-äthylamid 15.
 — chlorid 15.
 Norpinsäure 525 (H 738; E I 318).
 Norpinsäure-diäthylester 525 (H 738).
 — dimethylester (E I 319).

O.

Oct- s. a. Okt-.
 Octadecenylbenzamid (H 205).
 Octyl-benzoat 93 (H 113).
 — benzoessäure (H 571).
 — benzolcarbonsäure (H 571).
 — chlorbenzoat 226 Anm.; s. a. Chlorbenzoesäureoctylester.
 — cyclohexyläthylelessigsäure 28.
 — cyclohexyläthylmalonsäure 552.
 — cyclohexylbuttersäure 28.
 — cyclohexylelessigsäure 26.
 — cyclohexylmalonsäurediäthylester 550.
 — cyclopentenyläthylelessigsäure 58.
 — cyclopentenyläthylmalonsäurediäthylester 573.
 — cyclopentenylelessigsäure 56.
 — cyclopentenylmalonsäurediäthylester 572.
 — cyclopentyläthylelessigsäure 27.
 — cyclopentyläthylmalonsäurediäthylester 552.
 — cyclopentylbuttersäure 27.
 — cyclopentylelessigsäure 25.
 — cyclopentylmalonsäurediäthylester 550.
 — cyclopropylmethylelessigsäure 24.
 — cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester 549.
 — dinitrobenzoat 281.
 — hexahydrobenzylelessigsäure 27.
 — hexahydrobenzylmalonsäurediäthylester 551.
 — hexahydrophenäthylelessigsäure 28.

- Octyl-hexahydrophenäthylmalonsäure 552.
 — hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 552.
 — methoxybenzoyloxyphenäthylketon 138.
 — methoxybenzoyloxystyrylketon 139.
 — phenyllessigsäurenitril (H 571).
 Ölsylvinsäure 424.
 Önanthaldehyd, Benzoat der Enolform 94 (H 114).
 Önanthsäure-benzoessäureanhydrid (H 164).
 — cuminsäureanhydrid (H 547).
 Önanthyliden-bisbenzamid (H 210).
 — bisnitrobenzamid (H 382).
 — phenyllessigsäurenitril 422.
 Okt- s. a. Oct-.
 Oktacarbonsäuren 742 (H 1011; E I 444).
 Oktahydro-anthranylbenzoat 104.
 — naphthyllessigsäure 68.
 — phenanthrencarbonsäure 446.
 — zimtsäure 13 (H 22; E I 11).
 — zimtsäure, Ester (E I 11).
 — zimtsäureamid (H 22; E I 11).
 Oktalin-essigsäure 68.
 — essigsäureamid 68.
 — essigsäuredibromid 54.
 — essigsäuremethylester 68.
 — essigsäurenitril 68.
 Oktalylcyanpropionsäureäthylester 579.
 Oktanthrencarbonsäure 446.
 Oktonaphthencarbonsäure (H 30; E I 15).
 Oktonaphthensäure 12 (H 21; E I 11).
 Oktonaphthensäure-amid 12 (H 22).
 — chlorid (H 22; E I 11).
 — methylester 12 (H 22; E I 11).
 — nitril (H 22).
 Oleylbenzoat 95.
 Onocerindibenzoat (H 135).
 Orcindibenzoat 115 (H 133).
 Ornithursäure 192 (H 266; E I 119).
 Ornithursäure-äthylester 192.
 — methylester 192.
 — nitril 193.
 Orthobenzoessäure-äthylester (H 112).
 — dinaphthylesteranhydrid (H 166).
 — triäthylester (H 112).
 Ortho-camphancarbonsäure 52 (H 77; E I 42).
 — phenyllessigsäuretriäthylester 298.
 — phenylpropionsäuretriäthylester (E I 266).
 Oxaldihydroxamsäuredibenzoat 208.
 Oxalsäure-amidbenzhydrazid (E I 132).
 — bisamidoxim, Dibenzoat (H 298).
 — bisbenzhydrazid (H 326; E I 132).
 — bisbenzoylamid (H 215).
 — bisdinitrobenzoessäureanhydrid (E I 166, 167).
 — bisnitrobenzoessäureanhydrid 268 (E I 154).
 — bisoximidchlorid, Dibenzoat (E I 126).
 — bistrinitrobenzoessäureanhydrid 286.
 Oxamidsäurebenzhydrazid (E I 132).
 Oximino- s. a. Isonitroso-.
 Oximino-benzoyloximinooaminopropan 211.
 — propionhydroxamsäurebenzoat 211.
 Oxo-äthylentetralin 418.
 — benzaminoamylen (E I 102).
 — benzaminovaleriansäureäthylester 186.
 Oxo-benziminophenylbutan 170.
 — benzoylhydrazonovaleriansäureäthylester 218.
 — bisbenzaminovaleriansäuremethylester 194.
 — bisbenzoyloximinohydrinden 206.
 Oxobutyl- s. a. Butyryl-.
 Oxo-butylbenzamid (E I 103).
 — butylbenzamidchlorid (E I 103).
 — cinnamoylaminoamylen (E I 233).
 — oximinobenzoyloxymethylphenylpropan (E I 84).
 — oximinomethylhydrinden, Benzoat (E I 376).
 — tetrahydronaphthol 889.
 Oxy-acethydroxamsäurebenzoat 210.
 — acetoximinobenzoyloximinopropan 211.
 — acetoxybenzoyloxyanthrachinon 145.
 — äthoxybenzaldehydnitrobenzoylhydrazon 256.
 — äthylanthrachinonylsulfid, Benzoat (E I 70, 71).
 — äthylbenzamid (H 205; E I 99).
 — äthylbenzoat 108 (E I 70).
 — aminobenzaminovaleriansäure (E I 120).
 — aminobutylen, Benzoat (E I 92).
 — amyribenzoat 135.
 — anthranoldibenzoat 120.
 Oxybenzal- s. a. Oxybenzyliden-, Salicyliden-.
 Oxybenzal-benzamidin (H 284).
 — benzhydrazid (H 324).
 — brombenzhydrazid (H 351).
 — chlorphenacethydrazid (E I 179).
 Oxybenzaldehyd- s. a. Salicylaldehyd-.
 Oxy-benzaldehydbenzoylhydrazon (H 324).
 — benzalnitrophenyllessigsäurehydrazid (E I 184).
 — benzalphenacethydrazid (H 446).
 Oxybenzamino- s. a. Benzaminooxy-.
 Oxybenzamino-acrylsäureäthylester (H 261).
 — buttersäure 184 (H 256).
 — buttersäure, Derivate 184, 185.
 — capronsäure (H 257).
 — essigsäure (E I 116).
 — essigsäureäthylester (H 259).
 — essigsäureamid (E I 116).
 — essigsäuremethylester (E I 116).
 — essigsäurephenylester (H 259).
 — isobuttersäure (H 257).
 — propionsäure 183 (H 255, 256).
 — propyltolyläther (H 207).
 — valeriansäure 185 (H 257; E I 115).
 — valeronitril 185.
 Oxybenzhydrylbenzoylhydrazin (H 322).
 Oxybenzoyl-hydrazinomalonssäurediäthylester 219.
 — mercaptodinaaphthyläther 288.
 — mercaptodiphenylpropylen (E I 170).
 — ornithin (E I 120).
 — oximinotriphenylpropan 207.
 Oxybenzoyloxy-acenaphthen (H 136).
 — aceton 136.
 — acetonsemicarbazon 137.
 — acetophenon 137.
 — äthan 108 (E I 70).
 — anthrachinon 142 (E I 85).

Oxybenzoyloxy-benzaldehyd 137.
 — benzaminopropan 168.
 — dimethylbenzol (H 134).
 — dinaphthyl (H 139).
 — dinaphthylsulfid 118.
 — diphenylmethan (H 136).
 — isobuttersäureäthylester (E I 90).
 — isobuttersäurepropylester (E I 90).
 — isopropylbenzol (H 134).
 — methylbenzol (H 133).
 — methyltriphenylmethan (E I 76).
 — naphthalin 119.
 — naphthochinon 142.
 — oxodimethylphenylpentan (E I 84).
 — oxopentadien (H 154).
 — pentan 110.
 — phenanthren (H 138).
 — phenylpropan 116.
 — propionaldehyd 136.
 — propionsäure 149.
 — propylamin 154 (E I 92).
 — toluol s. Oxybenzoyloxymethylbenzol.
 — triphenylmethan (H 139).
 — xylol s. Oxybenzoyloxydimethylbenzol.
 Oxybenzyliden- s. Oxybenzal-, Salicyliden-.
 Oxybenzyl-inden, Dibenzylacetat (E I 288).
 — oxybenzamidin (E I 129).
 Oxy-bisbenzoyloximinopropan 211.
 — borneol, Bisnitrobenzoat vgl. 265.
 — brombenzoyloxyanthrachinon 232, 235.
 — brombenzoyloxydinaphthylsulfid 234.
 — butylcyclohexan, Benzoat (E I 65).
 — campher, saures Phthalat 598.
 — camphocarbonsäure (H 765).
 — cyancamphan 65.
 — cyanpropylbenzamid 185.
 — dibenzoyloxyacetophenon 141.
 — dibenzoyloxyanthrachinon (H 161; E I 86).
 — dibenzoyloxydiphenylpropan (E I 77).
 — dioxyphenylbenzochinon, Tribenzoat (H 161).
 — epicampher, saures Phthalat 598.
 — guanidin, Dibenzoylderivat (H 299).
 — hippursäure (E I 116).
 — hippursäureäthylester (H 259).
 — hippursäureamid (E I 116).
 — hippursäuremethylester (E I 116).
 — hippursäurephenylester (H 259).
 — hydrochinontribenzoat (H 142).
 — indolenincarbonsäureoxyd 402.
 — juglon, Dibenzoat (H 159).
 — kresoxypropylbenzamid (H 207).
 Oxymethoxybenzal- s. a. Vanillyliden-.
 Oxymethoxybenzal-benzhydrazid (H 324).
 — nitrobenzhydrazid (H 388).
 Oxymethoxybenzoyloxy-äthylbenzol (H 142).
 — anthrachinon 145.
 — benzaldehyd 141.
 — benzophenon (H 159).
 — methylanthrachinon (H 161; E I 86).
 Oxymethoxybenzyl- s. Vanillyl-.
 Oxymethoxy-cinnamylbenzoat 124.
 — dibenzyl, Benzoat (E I 75).
 — naphthalin, Benzoat (E I 75).

Oxymethoxystilben, Benzoat (E I 75).
 Oxymethyl-benzamid 169 (H 207).
 — camphen, saurer Phthalsäureester (E I 360).
 Oxymethylencampholmethylketon, Hydrocinnamat 340.
 Oxymethyl-glyoximacetatbenzoat 211.
 — glyoximbenzoat 211.
 — glyoximdiacetatbenzoat 212.
 — glyoximdibenzoat 211.
 — hydrinden, Benzoat (E I 69).
 — menthanon, Nitrobenzoat 268.
 — methylenbisbenzamid (H 209).
 Oxynitrobenzaminopropionsäure (H 395, 396).
 — valeriansäure (H 384).
 Oxynitrobenzoyloxy-methyltriphenylmethan (H 380).
 — triphenylmethan (H 380).
 Oxy-oximinobenzoyloximinopropan 211.
 — oxotetrahydronaphthalin 889.
 — phenylhydrindennitrobenzoat 250.
 — phenylisopropylbenzoat 116.
 — phenylpropylbenzoat 116.
 — propylbenzamid (H 206; E I 99).
 — propylbenzoat 110.
 — propylnitrobenzoat 264.
 — tetrabenzoyloxydiphenylpentan (E I 78).
 — tetralon 889.
 — tetralonsemicarbazon 889.
 — thymoxydimethylaminopropan, Nitrobenzoat (E I 154, 162).
 — tolyloxypropylbenzamid (H 207).
 — trichloräthylphenacetamid (H 438).
 — trimethylenbisphthalamidsäure (H 813).
 — triphenylhexadiendicarbonsäure (H 949).

P.

Palatinol A 585.
 — B 594.
 — BB 595.
 — C 586.
 — E 597.
 — IC 587.
 — M 584.
 — O 597.
 Palmitodibenzoin (H 140).
 Palmitoyl-benzhydrazid (H 324).
 — benzoylhydrazin (H 324).
 Paraäthylbenzylbernsteinsäure (H 889).
 Paracamphersäure (H 760).
 Paramethylbenzylbernsteinsäure (886).
 Paraxylsäure (H 535; E I 210).
 Pelargonsäurebenzoesäureanhydrid (H 164).
 Pentabenzoyloxybenzophenon (H 163).
 Pentabrombenzoesäure 239 (H 362; E I 148).
 Pentacarbonsäuren 736 (H 1006; E I 441).
 Pentachlor-benzoesäure 230 (H 347; E I 142).
 — benzoesäuremethylester 230.
 — benzoylchlorid 230.
 — truxillsäure (H 955).
 Pentadecyl-aldehyd-benzoylhydrazon 214.
 — aldehydnitrobenzoylhydrazon 256.
 — benzamid (H 204; E I 98).
 — brenzcatechinbisdinitrobenzoat (E I 167).
 — phenylnitrobenzoat 262.

- Pentadekanaphthen-säure 25 (H 40; E I 22).
 — säurechlorid (E I 22).
 — säuremethylester 25 (E I 22).
 Pentaerythrittetraabenzoat (H 144).
 Pentaglycerintribenzoat (H 141).
 Pentakosanaphthensäure (E I 22).
 Pentalan (Bezifferung) 566 Anm. 2.
 Pentalandicarbonsäure 566.
 Pentamethyl-aceton, Benzoat der Enolform (E I 65).
 — acetylcyclopentanolbenzoat 130.
 — benzoessäure (H 569).
 — benzoessäure, Derivate (H 569).
 — benzolcarbonsäure (H 569).
 Pentamethylen-aconitsäureanhydrid vgl. 709.
 — bernsteinsäure 526.
 — bisphthalamidsäure (H 813).
 — cyancyclopropantricarbonsäure 728.
 — cyclopropanedicarbonsäure 566 (E I 347).
 — cyclopropanedicarbonsäuredinitril 566.
 — cyclopropanedicarbonsäureessigsäure (E I 428).
 — cyclopropanedicarbonsäuremalonsäuretetraäthylester (E I 435).
 — cyclopropanetetracarbonsäuredinitril 728.
 — cyclopropanetetracarbonsäurenitril 728.
 — dicyancyclopropan 566.
 — dicyancyclopropanedicarbonsäure 728.
 — itaconsäure 562.
 — propentricarbonsäureanhydrid vgl. 709.
 Pentan-diolbenzoat 110.
 — tetroltetraabenzoat (H 144).
 — triolaloximbenzoat (vgl. H 297).
 — trioloxim, Tetraabenzoat (H 297).
 — trioltribenzoat 122.
 Pentaphenylcyclopentylbenzoat 108.
 Pentatriakontylbenzoat 93.
 Pentenylbenzamid (E I 98).
 Pentyl- s. a. Amyl-.
 Pentylbenzoat 92.
 Perbenzoessäure 157 (H 178; E I 93).
 Perbrombenzoessäure 239 (H 362; E I 148).
 Perchlorbenzoessäure 230 (H 347; E I 142).
 Perhydro-benzylbenzoessäure 56.
 — diphenylessigsäure 56.
 — naphthylmethanbenzoessäure 70.
 Pericyanilsäure, Tribenzoylderivat 214.
 Perillasäure (H 85; E I 47).
 Perillasäure-dibromid (E I 34).
 — nitril 64 (E I 47).
 Peritrimethylenaphthalsäure (E I 402).
 Peritruxillsäure 690.
 Peritruxillsäure-amid 691.
 — dimethylester 690.
 — methylester 690.
 Perkinsche Zimtsäuresynthese 377 (H 572; E I 224).
 Peroxy-phthalsäure (H 804).
 — phthalsäurediäthylester (H 805).
 Perylen-carbonsäure 509.
 — dicarbonsäure 698 (E I 422).
 — dicarbonsäurediäthylester 698 (E I 422).
 — dicarbonsäuredichlorid 698.
 — dicarbonsäuredinitril 698 (E I 422).
 — hydrochinondibenzoat 120.
 Perylen-tetracarbonsäure 736.
 — tricarbonsäure 721.
 — tricarbonsäureimid 721.
 — tricarbonsäuretriäthylester 721.
 — tricarbonsäuretrinitril 721.
 Phenacal- s. Phenacyliden-.
 Phenacet-amid 300 (H 437; E I 175).
 — amidcarbonsäure (H 850, 861).
 — amidcarbonsäuremethylester (H 859).
 — amidin 305 (H 445; E I 177).
 — amidjodid (H 440).
 — amidoxim 305 (H 446).
 — amidoximacetat (H 446).
 — amidoximäthyläther (H 446).
 — amidoximbenzoat (H 446).
 — amidoximbenzyläther (H 446).
 Phenacetamino-benzylmercaptopropionsäure 302.
 — bernsteinsäure (E I 176).
 — essigsäure 301 (H 439; E I 175).
 — glutarsäure (E I 176).
 — isocaproensäure 301.
 — propionsäure 301.
 Phenacet-bromamid (H 440).
 — hydrazid 305 (H 446).
 — hydroxamsäure (H 446; E I 178).
 — hydroxamsäureacetat (H 446; E I 178).
 — hydroxamsäurebenzoat (E I 178).
 — hydroxamsäurebutyrat (E I 178).
 — hydroxamsäureisobutyryl (E I 178).
 — hydroxamsäurepropionat (E I 178).
 — iminoäthyläther 302 (H 440; E I 176).
 — iminomethyläther (H 440).
 — iminophenyläther 302.
 Phenacetnitril 302 (H 441; E I 176).
 Phenacetnitril-carbonsäure (H 859, 861).
 — carbonsäureamid (H 861).
 Phenacetornithursäure 302 (E I 176).
 Phenacetoxyl-äthylamin (H 436).
 — dimethylaminomethylbutan 300.
 — methylcampher 299.
 — propionsäureäthylester 299.
 Phenacetursäure 301 (H 439; E I 175).
 Phenacetursäure-äthylester (H 440).
 — amid (H 440; E I 176).
 — methylester (H 439).
 — nitril (H 440).
 — propylester (H 440).
 Phenacetylaminooessigsäure (H 440).
 Phenacetyl (Bezeichnung) (H 3).
 Phenacetyl-alanin 301.
 — asparagin 302 (E I 176).
 — asparaginsäure (E I 176).
 — benzamid (H 438; E I 175).
 — bromid 300.
 — carbamidsäureäthylester 301 (H 438).
 — chlorid 300 (H 436; E I 175).
 — chlorphenacetamid (H 448).
 — cholin 300.
 — dithiocarbamidsäureäthylester (H 439).
 — dithiocarbamidsäurebenzylester (H 439).
 — dithiocarbamidsäuremethylester (H 439).
 — fluorid (E I 175).
 — glutamin 302 (E I 176).
 — glutaminharnstoff 302 (E I 176).

- Phenacetyl-glutaminsäure 302 (E I 176).
 — glycin 301 (H 439; E I 175).
 — glycylglycin (H 440).
 — hydrazin 305 (H 446).
 — hydroxylamin 305 (H 446; E I 178).
 — isothioharnstoff (H 460).
 — leucin 301.
 — leucylglycin 301.
 — milchsäureäthylester 299.
 — peroxyd (H 436).
 — phenylpropionsäureamid (H 636).
 — semicarbazid (E I 178).
 — superoxyd (H 436).
 — urethan 301 (H 438).
 — weinsäurediäthylester (H 436).
 Phenacylbenzoat 133 (H 151; E I 81).
 Phenacyliden-benzamidin (H 284).
 — tolamidin (H 490).
 Phenacylthiobenzoat 289.
 Phenäthylamidoxim 305 (H 446).
 — amidin 305 (H 445; E I 177).
 — dioxytetrazotsäure (H 447).
 — oxytetrazotsäure (H 447).
 — oxytetrazotsäuremethylester (H 447).
 Phenäthylacrylsäure 413 (H 621; E I 258).
 — benzoat (H 121).
 — benzoessäure 473 (H 679).
 — benzoessäuremethylester 473.
 — benzylidenbernsteinsäure 691.
 — bernsteinsäure 633 (H 885).
 — bernsteinsäuredimethylester 633.
 — brommalonsäure 628 (H 878, 881).
 — cyanacetamid 628.
 — cyanacetylen 440.
 — cyanid 341, 348 (H 512, 525; E I 199, 206).
 — cyclopropan-carbonsäureamid (H 630).
 — dinitrobenzoat 283.
 — fumarsäure 644.
 — hydrocinnamylmalonsäure 674.
 — hydrocinnamylmalonsäurediäthylester 674.
 Phenäthyliden- s. a. Phenyläthyliden-.
 Phenäthyliden-benzamid 169.
 — biscyanacetamid 732.
 — bisphenylacetamid 301.
 — brenzweinsäure (H 909).
 — cyanacetamid 643.
 — malonsäureamidnitril 643.
 — phthalamidsäure 601.
 Phenäthyl-itaconsäure (H 909).
 — maleinsäure 644.
 — malonsäure 628, 630 (H 878, 881).
 — malonsäureäthylesteramid 628.
 — malonsäureäthylesternitril (H 881).
 — malonsäureamid (H 881).
 — malonsäureamidnitril 628.
 — malonsäurediäthylester 628 (H 878, 881; E I 384).
 — malonsäureamid 628.
 — malonsäuredimethylester (E I 384).
 — malonsäurenitril (H 881).
 — nitrobenzoat 262.
 — phenylpropyllessigsäure 480.
 — phenylpropyllessigsäureäthylester 481.
 — phenylpropylmalonsäure 674.
 — propionsäurenitril 440.
 Phenanthren-carbonsäure 494 (H 706, 707; E I 304).
 — carbonsäureäthylester (H 707).
 — carbonsäureamid (H 706, 707).
 — carbonsäureazid (H 707).
 — carbonsäurechlorid 494.
 — carbonsäurehydrazid (H 707).
 — carbonsäuremethylester 494.
 — carbonsäurenitril (H 706, 707).
 — chinondioximidbenzoat (H 295).
 — chinonoxim, Benzoat (H 295).
 — diessigsäure (H 960; E I 419).
 — essigsäure (E I 306).
 Phenanthrenhydrochinon-acetatecinnamat (E I 231).
 — benzoat (H 138).
 — benzoatecinnamat (E I 231).
 — cinnamat (E I 231).
 — dibenzoat (H 138; E I 76).
 Phenanthrylbenzoat (H 127).
 Phenolcumareintribenzoat 125.
 Phenoxy-äthylbenzamid (H 205).
 — äthylmalonsäurebisdiphenyllessigsäureanhydrid 468.
 — äthylphthalamidsäure (H 810).
 — aminoisopropylalkohol, Benzoat (E I 61).
 — amylbenzamid (H 206).
 — amylbenzoyltetramethyldiamin 187.
 — butylbenzamid (H 206).
 — butylbenzoylpentamethyldiamin 188.
 — butylnitrobenzoat 264.
 — dimethylaminoisopropylalkohol, Phenylbromessigsäureester (E I 182).
 — heptylbenzamid (H 207).
 — hexylbenzamid (H 207).
 — phenyloxazol 176 (H 234).
 — propylbenzamid (H 206).
 — propylphthalamidsäure (H 810).
 Phenylacenaphthenyläthanolon, Benzoat 136.
 Phenylacetaldehyd-benzoylhydrazon (E I 130).
 — nitrobenzoylhydrazon (E I 157).
 Phenylacetamid 300 (H 457; E I 175).
 Phenylacetamino- s. Phenacetamino-.
 Phenyl-acethydroxamsäure 305 (H 446; E I 178).
 — acetonitril 302 (H 441; E I 176).
 Phenylacetoxy- s. Phenacetoxo-.
 Phenylacetyl- s. a. Phenacet-, Phenacetyl-.
 Phenyl-acetylbromid 300.
 — acetylcarbinolbenzoat 134.
 — acetylchlorid 300 (H 436; E I 175).
 — acrylsäure 377, 407 (H 572, 610; E I 224, 251).
 Phenyläthandicarbonsäure 619 (H 865, 868, 872; E I 380, 381, 382).
 Phenyläthandicarbonsäure- s. Phenylbernsteinsäure-.
 Phenyläthantricarbonsäure 713 (H 980).
 Phenyläthyl- s. Phenäthyl-.
 Phenyläthylendicarbonsäure 638 (H 891; E I 389).
 — dicarbonsäureamidhydroxylamid 638.
 — glykoldibenzoat s. Phenylglykoldibenzoat.
 — tricarbonsäuretrimethylester 716.
 Phenyläthyliden- s. a. Phenäthyliden-.

Phenyl-äthylidenbenzhydrazid (E I 130).
 — äthylidenbrenzweinsäure (H 910).
 — äthylidencinnamoylharbstoff (H 588; E I 234).
 — äthylidennitrobenzhydrazid (E I 157).
 — äthylphenylbrenzweinsäure (H 943).
 — äthylphenylpropandicarbonsäure (H 943).
 — allencarbonsäure 439 (H 638).
 — allylbenzoat 103.
 — allylnitrobenzoat 262.
 Phenylamylen- s. a. Phenylpenten-.
 Phenyl-amylencarbonsäure 416, 417 (H 628; E I 263).
 — amylenedicarbonsäure (H 909, 910; E I 394).
 — angelicasäure (H 623; E I 258).
 — anisylglyoximidibenzoat 208.
 — apocampfersäure 648.
 — aticonsäure (H 900).
 — azidoessigsäure (E I 185, 186).
 — azidomalonsäure (E I 379).
 — azidomalonsäurediäthylester (E I 379).
 — azidomalonsäurediamid (E I 379).
 — behensäure 377.
 Phenylbenzal- s. a. Phenylbenzyliden-.
 Phenylbenzal-brenzweinsäure (H 950).
 — brenzweinsäurediäthylester (H 950).
 — buttersäure (H 703; E I 301).
 — dicyanheptadiendicarbonsäurediäthylester (E I 439).
 — glutaconsäure (H 960).
 — glutarsäure (E I 414).
 — heptadiendicarbonsäure 695 (E I 420; vgl. H 965).
 Phenyl-benzamid 464 (H 670, 672).
 — benzhydrazid 465.
 — benzhydrylacetaamid 504 (H 715).
 — benzhydrylacetonitril 504 (H 715).
 — benzhydrylbuttersäurenitril (H 718).
 — benzhydrylcarbinol, Benzoat (H 128).
 — benzhydrylessigsäure (H 715).
 — benzhydrylessigsäure, Derivate 504 (H 715).
 — benzoat 96 (H 116; E I 66).
 — benzochinonoximbenzoat (H 294).
 Phenylbenzoesäure 463, 464 (H 669, 671; E I 279, 280).
 Phenylbenzoesäure-äthylester 463, 464 (H 670, 671, 672).
 — amid 464 (H 670, 672).
 — chlorid 463, 464 (E I 280).
 — diäthylaminoäthylester 463, 464.
 — hydrazid 465.
 — methylester 463, 890.
 — methylester 464 (H 670, 672; E I 280).
 — nitril 463, 464 (H 672).
 Phenyl-benzoinbenzoat (H 154).
 — benzonitril 463, 464 (H 672).
 — benzophenonoximbenzoat (H 290).
 — benzoylbutyrolactoncarbonsäure (H 950).
 — benzoylchlorid 463, 464 (E I 280).
 Phenylbenzoyloxy-naphthyläthan (H 128).
 — phenyläthan 106 (H 126; E I 70).
 — phenylpropan 106.
 — styrylsulfon 117.

Phenylbenzyl-benzoesäure (H 715; E I 309).
 — bernsteinsäure 669 (H 936).
 — butanolbenzoat 107.
 — buttersäure 478, 479 (H 686; E I 290).
 — butylencarbonsäure (E I 302).
 — butylendicarbonsäure (H 959).
 — carbinol, Benzoat 106; saures Phthalat 596.
 — crotonsäure (H 701).
 — cyanacetamid 666.
 — cyanacrylsäureäthylester (H 948).
 — cyanessigsäureäthylester (H 930).
 — cyanid 472.
 — essigsäure (H 678; E I 284).
 — essigsäureäthylester 472 (H 678).
 — essigsäureamid 473 (H 678).
 — essigsäurebenzylester 473.
 — glutaconsäure (H 950).
 — glyoxal, Benzoat der Enolform 136 (E I 82).
 — heptandicarbonsäure 674.
 Phenylbenzyliden- s. a. Phenylbenzal-.
 Phenylbenzyliden-heptadiendicarbonsäure 695 (E I 420; vgl. H 965).
 — propionsäure 488 (H 700).
 Phenylbenzyl-isobernsteinsäureamid (H 939).
 — malonitril 666 (H 930).
 — malonsäure 668 (H 930).
 — malonsäureäthylesternitril (H 930).
 — malonsäureamidnitril 666.
 — malonsäurediäthylester 668 (H 930).
 — malonsäuredinitril 666 (H 930).
 — valeriansäure 480.
 — valeriansäurenitril (H 689).
 — vinyllessigsäure 490 (H 702, 703).
 — zimtsäurenitril (H 719).
 Phenylbernstein-amidsäure (H 867).
 — amidsäuremethylester (H 867).
 — methylestersäure (H 866).
 Phenylbernsteinsäure 619 (H 865; E I 380, 381).
 Phenylbernsteinsäure-äthylesteramid (H 867).
 — äthylesternitril (H 868).
 — amid (H 867).
 — diäthylester (E I 381).
 — dichlorid (H 866).
 — dimethylester 619 (H 866; E I 380, 381).
 — dinitril (E I 381).
 — methylester (H 866).
 — methylesteramid (H 867).
 — methylesternitril (H 868).
 — nitril (H 867).
 Phenyl-bisäthylphenyllessigsäurenitril (E I 310).
 — bisäthylphenylpropionsäure (E I 310).
 — bisdimethylphenylpropionsäure (E I 311).
 — brenzweinsäure 628, 630 (H 877, 880; E I 384).
 Phenylbrom- s. a. Bromphenyl-.
 Phenylbrom-acetamid 310 (H 453; E I 182).
 — acetimidbromid (H 453).
 — acetimidchloridphosphorigsäuredichlorid (H 453).
 — acetonitril 311 (H 453; E I 182).
 — acetylanilin (H 453).

Phenylbrom-acetylasparagin (H 453).
 — acetylasparaginsäure (H 453).
 — acetylasparaginsäurediäthylester (H 453).
 — acetylchlorid 310 (H 453).
 — acetylglycin (H 453).
 — benzylicyclopropan-carbonsäure 491.
 — benzylicyclopropan-carbonsäuremethylester 491.
 — cyannitromethan 314 (H 459).
 — essigsäure 309, 310 (H 452; E I 181).
 — essigsäure, Derivate s. bei Bromphenyl-essigsäure.
 — malonsäure (E I 378).
 — malonsäurediäthylester 616 (H 855; E I 378).
 — malonsäuredimethylester 616.
 — methylbrombenzoat 231, 235.
 — methylchlorbenzoat 223, 227.
 — methyljodbenzoat 240.
 — nitroacetamid 314 (H 459).
 — nitroacetonitril 314 (H 459).
 — phenylcyanbutadien 496.
 Phenylbutadien-carbonsäure 440 (H 638; E I 268).
 — dicarbonsäure 648 (H 912; E I 396).
 Phenylbutan-carbonsäure 361, 362, 363 (H 556, 557, 558, 559; E I 215, 216).
 — carbonsäureäthylester 364.
 — dicarbonsäure 632, 633, 634 (H 885, 886; E I 386, 387).
 — tetracarbonsäuretriäthylesternitril (H 1000).
 — tricarbonsäure 715 (H 983, 984; E I 431).
 Phenylbuten- s. a. Phenylbutylen-.
 Phenyl-butencarbonsäure 412, 413, 414 (H 620, 621, 622, 623, 624; E I 258, 259).
 — butencarbonsäureäthylester 414.
 — butencarbonsäurechlorid 414.
 — butendicarbonsäure 644, 645 (H 904, 905, 906; E I 392, 393).
 — butenindicarbonsäure 651.
 — butenindicarbonsäurediäthylester (H 917).
 — butensäure 409.
 — butensäuremethylester 409.
 — butentricarbonsäuretriäthylester 717 (H 986; E I 432).
 — butincarbonsäurenitril 440.
 Phenylbuttersäure 354, 355, 356 (H 539, 540, 541; E I 211, 212).
 Phenylbuttersäure-äthylamid 354.
 — äthylester 354, 356 (E I 211).
 — amid (H 539, 541; E I 211, 212).
 — chlorid 354 (H 539, 541; E I 211).
 — diäthylamid 355.
 — iminomethyläther 356.
 — menthylester (H 540; E I 211).
 — methylester 356 (H 541).
 — nitril (H 541; E I 211, 212).
 — oxyäthylester (E I 212).
 Phenylbutyl-benzoat 103.
 — brommalonsäure (E I 387).
 Phenylbutylen- s. a. Phenylbuten-.
 Phenylbutylencarbonsäure 412, 413, 414 (H 620, 621, 622, 623, 624; E I 258, 259).

Phenylbutylen-carbonsäurementhylester (H 621).
 — dicarbonsäure 644, 645 (H 904, 905, 906, 908; E I 392, 393).
 — tetracarbonsäuretetraäthylester (H 1002; E I 436).
 — tricarbonsäuretriäthylester 717 (H 986; E I 432).
 Phenyl-butylmalonsäure (E I 387).
 — butylnitrobenzoat 262.
 — butyramid 356 (E I 212).
 — butyronitril 354, 356 (H 541; E I 211, 212).
 — butyrylchlorid 354 (H 539, 541; E I 211).
 — butyrylharnstoff (E I 212).
 — camphersäure (E I 396).
 — campholsäure (H 632).
 — caprinsäure 373 (E I 224).
 — capronsäure 368, 369 (E I 219).
 — capronsäureäthylester (E I 219).
 — capronsäureamid 369 (H 565).
 — capronsäurechlorid 368 (E I 220).
 — capronsäurenitril (E I 220).
 — caproylglycin 369.
 — carbäthoxycyanadipinsäurediäthylester (H 1000).
 — carbithiosäure 292 (H 427; E I 171).
 Phenylcarboxy-aconitsäuretetraäthylester (H 1001).
 — adipinsäure (H 983).
 — äthylmalonsäuremethylester 715.
 — bernsteinsäure 713 (H 980).
 — bernsteinsäureäthylesterdinitril 714 (H 981).
 — bernsteinsäurediäthylesternitril (H 980).
 — bernsteinsäuretriäthylester (H 980).
 — bernsteinsäuretrimethylester 713.
 — brenzweinsäurediäthylesternitril (H 982).
 — glutaconsäure 717.
 — glutaconsäuretriäthylester 717 (H 985; E I 431).
 — glutarsäuremethylester 715.
 — glutarsäuretriäthylester 715 (H 982).
 — glutarsäuretriäthylamid (H 982).
 — naphthylacrylsäurenitril 695.
 — phenylacenaphthenylmethan 510.
 — phenylacrylsäure (E I 411).
 — phenyläthan 473 (H 679; E I 285).
 — phenyläthancarbonsäure (H 933; E I 405).
 — phenyläthylen 486 (H 698).
 — phenyldicarboxynaphthylmethan 721.
 — phenylpropionsäure (H 933; E I 405).
 — propylglutarsäure (H 985).
 Phenylchinonoximbenzoat (H 294).
 Phenylchlor- s. a. Chlorphenyl-.
 Phenylchlor-acetamid 308 (H 450).
 — acetonitril 308 (H 450).
 — acetylchlorid 308 (H 449, 450; E I 180).
 — acetylharnstoff (E I 181).
 Phenylchlor-essigsäure 306, 307 (H 448, 449; E I 179, 180).
 Phenylchlor-essigsäure-äthylester 308 (H 449, 450; E I 179, 180).
 — bornylester 307.
 — butylester (H 449).
 — chlorid 308 (H 449, 450; E I 180).
 — menthylester 306, 307, 308 (E I 180).

- Phenylchloroessigsäure-methylester 307, 308 (H 449, 450; E I 180).
 — propylester (H 449).
 Phenylchlor-malonsäurediäthylester 616.
 — nitroacetamid 314.
 — nitroacetnitril (H 458).
 — phenylpropylnitrobenzoat 263.
 Phenyl-cinnamalessigsäure 495 (H 708; E I 306, 307).
 — cinnamat 387 (H 584, E I 230).
 — cinnamylacrylsäure 495 (H 708; E I 306).
 — cinnamylacrylsäuredibromid (H 701).
 Phenylcinnamyliden-essigsäure 495 (H 708; E I 306, 307).
 — essigsäureamylester (H 708).
 — essigsäurechlorid 496.
 — essigsäuremethylester 496, 497 (H 708; E I 306).
 — essigsäurenitril 496 (H 708; E I 306).
 Phenyl-cinnamylketon, Benzoat der Enolform (H 127).
 — citraconsäure (H 901).
 — crotonsäure 408 (H 612, 614, 615; E I 253).
 — crotonsäurenitril 408 (H 614).
 Phenylcyan-acetamid (H 854).
 — acetylen 437 (H 636; E I 267).
 — äthylendicarbonssäure 716.
 — äthylendicarbonssäuredimethylester 716.
 — brenzweinsäurediäthylester (H 982).
 — butantricarbonssäuretriäthylester (H 1000).
 — buttersäure (H 881).
 — buttersäureäthylester (H 881).
 — buttersäuremethylester 630.
 — butyramid 628, 630 (E I 385).
 — crotonsäure (H 902; E I 391).
 — crotonsäureäthylester (E I 391).
 — crotonsäureamid 643.
 — cyclopropandicarbonssäurediäthylester (E I 432).
 — essigsäure (H 854; E I 378).
 — essigsäureäthylester 615 (H 854; E I 378).
 — fumarsäure 716.
 — glutaconsäurediäthylester 717.
 Phenylcyanid 196 (H 275; E I 121).
 Phenylcyan-isocapronsäureäthylester 636 (H 889).
 — isonitromethan 313 (H 457; E I 184).
 — maleinsäure 716.
 — malonsäurediäthylester 713.
 — nitromethan 313 (H 457; E I 184).
 — pentencarbonssäureäthylester 647.
 — propionamid 620 (H 870).
 — propionsäure 620 (H 867, 869; E I 382).
 — propionsäureäthylester (H 868).
 — propionsäurechlorid (E I 382).
 — propionsäuremethylester (H 868).
 — valeriansäureäthylester 633.
 — valeriansäureamid 633.
 — vinyllessigsäure (H 902).
 — zimtsäure (H 947).
 Phenyl-cyclobutantricarbonssäure (H 986; E I 432).
 — cyclohexadiendicarbonssäure 654.
 — cyclohexancarbonssäure 420, 421 (H 631).
 — cyclohexandiol, Dibenzoat (E I 74).
 Phenyl-cyclohexanol, Nitrobenzoat 245; saures Phthalat 596.
 — cyclohexencarbonssäure (H 646).
 — cyclohexencarbonssäureamid (E I 272).
 — cyclohexylbenzoat 104.
 — cyclopentancarbonssäure 418 (H 630).
 — cyclopentancarbonssäureamid 418.
 — cyclopentencarbonssäure (E I 271, 272).
 Phenylcyclopropan-carbonssäure (H 619).
 — dicarbonssäure 643 (H 903, 904).
 — dicarbonssäurediäthylester 643 (H 904).
 — dicarbonssäuredimethylester (H 904).
 — tetracarbonssäuretetraäthylester (H 1002).
 — tricarbonssäuretriäthylester 717.
 — tricarbonssäuretrimethylester (H 985).
 Phenyl-decylsäure 373 (E I 224).
 — dibenzoyloxynaphthylsulfon (H 143).
 — dibenzoyloxyphenylcarbinol (E I 77).
 — dibenzoyloxystyrylsulfon 123.
 — dibromvaleriansäure (H 557).
 Phenylidicarboxy-adipinsäuretriäthylester* nitril (H 1000).
 — glutarsäuretetraäthylester (H 999).
 — glutarsäuretetramethylester (H 999).
 — phenyläthancarbonssäure (H 987).
 — phenylpropionsäure (H 987).
 — valeriansäure 715.
 — valeriansäuretriäthylester 715.
 Phenyl-dichloracetamid 309 (H 450).
 — dichloracetnitril 309 (H 450).
 — dichloressigsäure (H 450).
 — dichloressigsäureäthylester 308 (H 450).
 — dicyanessigsäureäthylester 713.
 — dicyanisobuttersäuremethylester 715.
 — dicyanpropionsäureäthylester 714 (H 981).
 — dicyanpropionsäuremethylester 714.
 — dihydroisolauronolsäure (H 631).
 — dihydronaphthalincarbonssäure (H 709, 710).
 — dihydronaphthoesäure (H 709, 710).
 — dimethylphenyläthancarbonssäure (H 687).
 — dimethylphenylpropionsäure (H 687).
 — dinitrobenzoat 282.
 — diphenylenbutadiencarbonssäure (H 969).
 — diphenylencyclopropancarbonssäure (E I 313).
 — diphenylenessigsäure (E I 311).
 — diphenylenfulgensäure (H 969).
 — diphenylmethancarbonssäure (H 715; E I 309).
 — dithioessigsäure 317 (H 461).
 — dithioessigsäureäthylester 317.
 — dithioessigsäuremethylester (E I 186).
 — ditolylaetonitril (E I 310).
 — ditolylpropionsäure (E I 310).
 Phenylen-bernsteinsäurecarboxybernsteinsäure 737.
 — bisbromacetnitril 623.
 — bisbromessigester 623.
 — biscarboxybernsteinsäure 742.
 — bischlorpropionsäure (H 888).
 — bisdibrompropionsäure (H 887, 888).
 — bismethylencyanessigsäureäthylester (E I 436).
 — bismethylenmalonsäuredinitril (E I 437).

- Phenylen-bisphenylpropionsäure (H 967).
 — biathioessigsäurediamid (H 875).
 — diacrylsäure 650 (H 914).
 Phenylendiessigsäure 623 (H 874, 875; E I 383).
 Phenylendiessigsäure-amid 623.
 — diäthylester 623, 624 (H 875; E I 383).
 — diamid 623 (H 874, 875).
 — diamidin (H 875).
 — dimethylester 623, 624 (H 875).
 — dinitril 623, 624 (H 874, 875; E I 383, 384).
 Phenylen-dihydrozimtsäure (H 967).
 — diisobornsteinsäure (H 1001).
 — diisobornsteinsäuretetraäthylester (H 1000, 1001).
 — diisobuttersäure (H 890).
 — dipropionsäure 634 (H 887, 888).
 — dipropionsäurediäthylester 634 (H 888).
 — dipropionsäuredimethylester (H 888).
 — ditoluylsäure 696.
 Phenylenessigsäure-nitrilpropionsäure (E I 386).
 — propionsäure 631, 632 (H 883, 884).
 — propionsäurediäthylester 632 (H 883).
 — propionsäurediazid 632.
 — propionsäuredihydrazid 632.
 Phenyllessigester 297 (H 434; E I 173).
 Phenyllessigsäure 294 (H 431; E I 171).
 Phenyllessigsäure-äthylamid (H 438).
 — äthylester 297 (H 434; E I 173).
 — äthylestercarbonsäure 618 (H 858).
 — äthylidenhydrazid 305.
 — amid 300 (H 437; E I 175).
 — amidin 305 (H 445; E I 177).
 — amidjodid (H 440).
 — amidoxim 305 (H 446).
 — aminoäthylester (H 436).
 — amylester (H 435).
 — anhydrid 299 (H 435; E I 174).
 — azid (H 447).
 — benzoylamid s. Benzoylphenacetamid.
 — benzylester 298 (H 435).
 — bromäthylamid (H 438).
 — bromid 300.
 — bromphenacylester 299.
 — brompropylamid (H 438).
 Phenyllessigsäurecarbonsäure 617 (H 857, 860, 861; E I 379).
 Phenyllessigsäurecarbonsäure-äthylester (H 858).
 — amid (H 859, 861).
 — methylester (H 858).
 Phenyllessigsäure-chlorid 300 (H 436; E I 175).
 — chlormethylester (H 435).
 — cuminylester 299.
 — cyclohexylester (E I 174).
 — diäthylamid 300 (H 438).
 — dimethylamid 300 (H 437).
 — dipropylamid 301.
 — fluorid (E I 175).
 — hydrazid 305 (H 446).
 — iminomethyläther (H 440).
 — isobutylester 298 (H 435).
 — menthylester 298 (H 435; E I 174).
 Phenyllessigsäure-methylamid 300 (H 437).
 — methylester 297 (H 434; E I 173).
 — methylestercarbonsäure (H 858).
 — myrtenylester (E I 174).
 — nitril 302 (H 441; E I 176).
 — nitrobenzylester (E I 174).
 — phenäthylester 299 (H 435; E I 174).
 — phenylester 298 (H 435).
 — propylester (H 435).
 — thymylester 299.
 — tolylester 298.
 Phenyl-fluorencarbonsäure 507 (E I 311).
 — fluorenylacrylsäure 508.
 — fluorenylpropionsäure 507.
 — fumarsäure (E I 389).
 Phenylglutaconsäure (H 902; E I 391).
 Phenylglutaconsäure-äthylester (E I 391).
 — amid (H 902).
 — diäthylester (H 902).
 — nitril (H 902).
 Phenylglutarsäure 628 (H 877, 878).
 Phenylglutarsäure-diäthylester 629.
 — dichlorid 629.
 — dihydrazid 629.
 — dimethylester 629 (H 879).
 Phenyl-glykoldibenzoat (H 133).
 — glyoxaloximhydrazon, Benzoat (E I 131).
 — glyoximibenzoat 203.
 — heneikosancarbonsäure 377.
 — heptadecancarbonsäure 376.
 — heptadecylensäure (H 633).
 — heptadiencarbonsäure, Derivate 446.
 — heptancarbonsäure (E I 223).
 — heptatriensäure 458.
 — heptatriensäureäthylester 459.
 — heptatriensäurechlorid 459.
 — heptatriensäuremethylester 459.
 — heptatrienylidenmalonsäure 666.
 — heptencarbonsäureamid 421.
 — heptendicarbonsäure 648.
 — heptylsäure 371 (E I 222).
 — hexadecylencarbonsäure (H 633).
 — hexahydrobenzoesäure 420, 421 (H 631).
 — hexahydrobenzoesäureamid 420.
 — hexahydrobenzoesäurechlorid 420.
 — hexancarbonsäure 371 (E I 222).
 — hexandicarbonsäure 636 (H 890).
 — hexantetracarbonsäuretetraäthylester (H 1001).
 — hexatriencarbonsäure 458.
 — hexatriendicarbonsäure 654.
 — hexensäure 416.
 — hexylencarbonsäure (H 630).
 Phenylhydratropasäure 474 (H 681; E I 286).
 Phenylhydratropasäure-äthylester 474.
 — amid (E I 286).
 — benzylester 474.
 — chlorid (E I 286).
 — methylester 474.
 — phenylester 474.
 Phenylhydrozimtsäure 473, 475 (H 678, 690; E I 284, 285, 286).
 Phenylhydrozimtsäure-äthylester 472, 473 (H 678, 690; E I 286).
 — amid 473 (H 678, 690).

- Phenylhydrozimsäure-anhydrid (E I 285).
 — benzhydriylester (H 680).
 — benzylester 473.
 — chlorid (E I 285).
 — menthylester (H 678, 680; E I 284, 285).
 — methylester 473 (H 678, 680).
 — nitril (H 678, 680).
 — propylester (H 678).
 Phenylisobernsteinsäure 619 (H 868, 872; E I 381, 382).
 Phenylisobuttersäure 357, 358 (H 542, 543; E I 213).
 Phenylisobuttersäure- s. a. Methylbenzylessigsäure-.
 Phenylisobuttersäure-äthylester (H 542, 543; E I 212).
 — amid (H 543, 544).
 — benzylester (H 542).
 — chlorid (H 542, 544; E I 212).
 — isoamylester 358.
 — isobutylester (H 544).
 — menthylester (H 542).
 — methylester (H 542, 543).
 — propylester (H 543).
 Phenyl-isobutylbenzoat 103.
 — isobutylmalonsäurediäthylester (E I 387).
 — isobutyramid (H 543, 544; E I 213).
 — isobutyronitril 358 (H 544; E I 213).
 — isobutyrylchlorid (H 542, 544; E I 212).
 — isocaprinsäure 369 (E I 220).
 — isocrotonsäure 407 (H 612; E I 252).
 — isocrotonsäuremethylesterpseudonitrosit (H 613).
 — isonitroacetamid 313 (H 457).
 — isonitroacetonitril 313 (H 457; E I 184).
 — isonitroessigsäureäthylester 313 (H 457).
 — isophthalsäure (H 926).
 Phenylisopropyl-dihydroanthracencarbonsäure 508.
 — malonsäurediäthylester (E I 387).
 — phenylacrylsäure (H 704).
 — phenyläthylencarbonsäure (H 704).
 Phenylisothioacetamid-äthyläther (H 461).
 — methyläther (H 461).
 — phenyläther (H 461).
 Phenylisovaleramid 364 (E I 216).
 Phenylisovaleriansäure 362, 363, 364 (H 558, 559; E I 216).
 Phenylisovaleriansäure-äthylester (H 558).
 — amid 363 (H 559; E I 216).
 — chlorid 362 (H 558; E I 216).
 — methylester 363.
 — nitril 362, 364 (E I 216).
 Phenyl-isovaleronitril 362, 364 (E I 216).
 — itaconäthylestersäure (H 900).
 — itaconsäure 643 (H 899; E I 391).
 — jodnitroacetamid 315.
 — maleinsäure (H 891).
 — malonamid 615.
 — malonamidsäureäthylester (H 854).
 — malonester 615 (H 854; E I 378).
 Phenylmalonsäure 615 (H 854; E I 378).
 Phenylmalonsäure-äthylesteramid (H 854).
 — äthylesternitril 615 (H 854; E I 378).
 — amidnitril (H 854).
 Phenylmalonsäure-diäthylester 615 (H 854; E I 378).
 — diamid 615.
 — dichlorid (E I 378).
 — dimethylester 615 (E I 378).
 — dinitril 616 (H 854).
 — dinitril, dimeres (H 854); trimeres (H 855).
 — methylester (E I 378).
 — nitril (H 854, E I 378).
 Phenyl-malonylchlorid (E I 378).
 — mesaconsäure (H 901).
 — methacrylsäure (H 615; E I 255).
 Phenylmethantricarbonsäure-äthylester- dinitril 713.
 — diäthylesternitril 713.
 — triäthylester 713.
 Phenylmethoxy-anthranylketonbenzoylimid 171.
 — benzylglyoxal, Benzoat der Enolform 140.
 — phenyläthylbenzoat 119.
 Phenylmethyl- s. a. Methylphenyl-.
 Phenyl-methylcarboxyphenyläthan (H 684).
 — methylcarboxyphenyläthancarbonsäure (H 940).
 — methylcarboxyphenylpropionsäure (H 940).
 — methylenbrenzweinsäure (H 908).
 — methylenvaleriansäure 416.
 Phenyl-naphthalin-carbonsäure (H 711; E I 308).
 — dicarbonsäure (H 963).
 — dicarbonsäure, Derivate (H 963, 964).
 — dihydridcarbonsäure (H 709, 710).
 Phenyl-naphthalintetrahydrid- s. Phenyltetrahydronaphthalin-.
 Phenyl-naphthoesäure (H 711; E I 308).
 Phenyl-naphthyl-acrylsäure 500.
 — äthandicarbonsäureäthylesternitril (H 964).
 — äthandicarbonsäureamid (H 964).
 — carbinol, Benzoat (H 127).
 — chloracetylchlorid 498.
 — cyanpropionsäureäthylester (H 964).
 — essigsäure 498 (H 712).
 — essigsäurechlorid 498.
 — essigsäurenitril (H 712).
 — isobernsteinsäureäthylesternitril (H 964).
 — isobernsteinsäureamid (H 964).
 — isobuttersäure 499.
 — ketoxim, Benzoat (E I 125).
 — methylbenzoesäure 509.
 — propandicarbonsäure 695.
 — propionsäure 499.
 — toluylsäure 509.
 — zimtsäurenitril (E I 314).
 Phenyl-nitro- s. a. Nitrophenyl-.
 Phenyl-nitro-acetamid 313 (H 457).
 — acetamidoxim (H 457).
 — acetonitril 313 (H 457; E I 184).
 — benzhydrozimsäure (H 399).
 — benzoat 249, 261.
 — essigsäureäthylester 313 (H 457).
 Phenyl-nitrophenyl-benzoesäure 499.
 — benzoessäure, Derivate 500.
 — bernsteinsäure 668.
 — bernsteinsäuredinitril 668.
 — butadiencarbonsäure (H 709).
 — butadiencarbonsäuremethylester (H 709).

- Phenylnitrophenyl-butadiencarbonsäurenitril 496 (H 709; E I 307).
 — cyanbutadien 496 (H 709; E I 307).
 Phenyl-nonancarbonsäure 373 (E I 224).
 — nonylsäure 372.
 — octadecansäure 376.
 — octancarbonsäure 372.
 — octancarbonsäureamid 372.
 — octancarbonsäurenitril 372 (H 571).
 — octatetraendicarbonsäure 666.
 — octencarbonsäurenitril 422.
 — octendicarbonsäure 648.
 Phenylönanthsäure 371 (E I 222).
 Phenylönanthsäure-äthylester (E I 222).
 — amid (E I 222).
 — chlorid 371.
 — nitril (E I 222).
 Phenyl-oxycamphocarbonsäure (H 911).
 — pelargonsäure 372.
 — pelargonsäurenitril (H 571).
 — pentadiencarbonsäure (H 644, 645; E I 271).
 — pentadiencarbonsäureäthylester 444.
 — pentadiencarbonsäuremethylester (E I 271).
 — pentadiendicarbonsäure (H 914).
 — pentadienylidenmalonsäure 654.
 Phenylpentan-carbonsäure 368, 369 (E I 219, 220).
 — carbonsäureäthylester (E I 219, 220).
 — carbonsäureamid (H 565).
 — carbonsäurechlorid (E I 220).
 — carbonsäurenitril (E I 220).
 — dicarbonsäure 635 (H 889; E I 387).
 — tricarbonsäure (H 985).
 — tricarbonsäuretriäthylester (H 984, 985).
 Phenyl-pentencarbonsäure 416, 417 (H 628; E I 263).
 — pentencarbonsäureamid 417.
 — pentendicarbonsäure 646 (s. a. H 909, 910; E I 394).
 — pentensäure 412, 413 (H 621; E I 258).
 — pentensäureäthylester 412, 413.
 — pentensäurechlorid 412, 413.
 — phenäthylcarbinol, Nitrobenzoat 263; saures Phthalat 596.
 — phenylacetylenylacrylsäure (H 711).
 — phenylacetylenylisobornsteinsäureäthylesternitril (H 960).
 — phthalsäure 664.
 — pivalinsäure (H 559; E I 217).
 — propadiencarbonsäure 439 (H 638).
 Phenylpropan-carbonsäure 354, 355, 356, 357, 358 (H 539, 540, 541, 542, 543; E I 211, 212, 213).
 — dicarbonsäure 628, 629, 630 (H 877, 878, 880, 881; E I 384).
 — tetracarbonsäuretetraäthylester 732 (H 999).
 — tetracarbonsäuretetramethylester (H 999).
 — tricarbonsäure 715 (H 982).
 — trimalonsäurehexamethylester (H 1010).
 — trimalonsäurepentamethylester (H 1010).
 Phenylpropargylden-malonsäure 651.
 — malonsäurediäthylester (H 917).
 Phenylpropen- s. a. Phenylpropylen-.
- Phenyl-propencarbonsäure 407, 408, 409 (H 612, 614, 615; E I 252, 253, 255).
 — propendicarbonsäure 643 (H 899, 901, 902; E I 391).
 — propetricarbonsäuretriäthylester 717 (H 985; E I 431).
 — propincarbonsäure 439.
 Phenylpropionsäure 436 (H 633; E I 265).
 Phenylpropionsäure-äthylester 436, 890 (H 634; E I 266).
 — amid 437 (H 635; E I 267).
 — amylester (H 635).
 — anisylidenhydrazid 438.
 — azid 438.
 — benzyldenhydrazid 438.
 — bornylester (H 635; E I 267).
 — bromamid (H 636).
 — chloramid 437.
 — chlorid 437 (H 635).
 — diäthylaminoäthylester 437.
 — hydrazid 437.
 — isobutylester 437 (E I 266).
 — isopropylidenhydrazid 438.
 — menthylester (H 635; E I 267).
 — methylester 436 (H 634; E I 266).
 — nitril 437 (H 636; E I 267).
 — nitrobenzylester (E I 267).
 Phenylpropionyl-carbamidsäureäthylester (H 636).
 — chlorid 437 (H 635).
 — phenacetamid (H 636).
 — urethan (H 636).
 Phenyl-propionamid 340 (H 511; E I 199).
 — propionamidin 341.
 — propionitril 341, 348 (H 512, 525; E I 199, 206).
 Phenylpropionsäure 337, 347, 348 (H 508, 524; E I 196, 206).
 Phenylpropionsäure- s. Hydratropasäure-, Hydrozimtsäure-.
 Phenylpropionyl- s. Hydrocinnamoyl-.
 Phenylpropionyl-aminocessigsäure 348 (H 512).
 — chlorid 340 (H 511; E I 199).
 — glycin 348 (H 512).
 — hydrazin (H 512).
 — hydroxylamin (H 512).
 Phenylpropyl- s. a. Propylphenyl-.
 Phenylpropyl-alkohol, Nitrobenzoat (E I 159); saurer Phthalsäureester (E I 362).
 — benzoat 102, 103 (E I 69).
 — brommalonsäure (E I 386).
 — cinnamat s. Hydrocinnamylcinnamat.
 — cyanessigsäureäthylester (E I 386).
 Phenyl-propylen-carbonsäure 407, 408, 409 (H 612, 614, 615; E I 252, 253, 255).
 — propyldicarbonsäure (H 899, 901, 902; E I 391).
 — propylen-tetracarbonsäuretetraäthylester (H 1001).
 — propylen-tricarbonsäuretriäthylester 717 (H 985; E I 431).
 — propylen-benzhydrazid (H 321).
 — propylen-nitrobenzhydrazid (H 388).
 Phenylpropyl-malonsäure 633 (E I 386, 387).
 — malonsäureäthylesternitril (E I 386).

Phenylpropyl-malonsäurediäthylester 633 (E I 386, 387).
 — malonsäuredimethylester (E I 386).
 — nitrobenzoat 262.
 Phenyl-selenoacetamid 317.
 — stearinsäure 376.
 — stearinsäurebromphenacylester 376.
 — styrylacrylsäure 495 (H 708; E I 306).
 — styrylacrylsäuredibromid s. Phenylcinna-
 menylacrylsäuredibromid.
 — styrylcyclobutanearbonsäureacrylsäure
 695 (E I 420).
 — styrylisobernsteinsäure (H 949).
 — succinylchlorid (H 866).
 Phenylsulfon-äthylbenzoat (H 129).
 — cyanformaldoximbenzoat (H 298).
 — propylalkohol, Benzoat (H 129).
 Phenyltetrahydro-benzoessäure (H 646).
 — naphthalincarbonssäure 492 (H 703).
 — naphthalindicarbonssäure (H 957, 958;
 E I 416).
 — naphthoessäure 492 (H 703).
 Phenyl-tetralincarbonssäure 492.
 — thioacetamid 316 (H 460).
 — thiobutyramid 355.
 Phenylthioessigsäure 315 (H 460).
 Phenylthioessigsäure-äthylester 316.
 — benzylester 316.
 — butylester 316.
 — isoamylester 316.
 — isobutylester 316.
 — isopropylester 316.
 — methylester 316.
 — phenylester 316.
 — propylester 316.
 Phenylthiopropionamid 347.
 Phenylthiovaleriansäuredimethylamid 362.
 Phenyltolyl-acrylsäure 489.
 — acrylsäurenitril (H 700).
 — äthancarbonssäure 477 (H 684, 685).
 — äthylencarbonssäurenitril (H 700).
 — benzylessigsäure 506.
 — benzylessigsäurebenzylester 506.
 — benzylessigsäurenitril (H 717).
 — breznweinsäure (H 942).
 — butencarbonssäure 492.
 — buttersäure 480.
 — buttersäurechlorid 480.
 — buttersäurenitril 480.
 — chloressigsäurechlorid (E I 287).
 — cyanbuttersäure (E I 410).
 Phenyltolylessigsäure 474 (H 681; E I 286,
 287).
 Phenyltolylessigsäure-äthylester (H 681;
 E I 286).
 — amid 474, 475 (H 681).
 — benzylester 474.
 — bornylester (E I 287).
 — menthylester (E I 286, 287).
 — nitril (H 681).
 Phenyltolyl-glyoxim dibenzoat 206.
 — malonsäurediäthylester (H 935).
 — propencarbonssäure 478, 480.
 — propandicarbonssäure 672 (H 942).
 — propionsäure 477 (H 684, 685).

Phenyltolyl-propionsäureamid 478.
 — propionsäurebenzylester 478.
 — propionsäuremethylester (H 685).
 — propionsäurenitril (H 684).
 Phenyl-tricarballysäure (H 982).
 — tricyanäthan 714.
 — tricyanpropan 715.
 — trimethylenglykolbenzoat 116.
 — trimethylenglykoldibenzoat 116.
 — trimethylphenylessigsäurenitril (H 688).
 — valeramid 362 (E I 216).
 Phenylvaleriansäure 361, 362, 363 (H 556,
 557; E I 215, 216).
 Phenylvaleriansäure-äthylamid 361.
 — äthylester (E I 215).
 — amid (H 556; E I 215, 216).
 — diäthylamid 363.
 — menthylester (H 556).
 — methylester (E I 215).
 — nitril (H 558; E I 215, 216).
 Phenylvinyl- s. a. Styryl-.
 Phenylvinylessigsäure 407, 409 (H 612;
 E I 252).
 Phenylvinylessigsäure- s. a. Benzalpropion-
 säure-, Styrylessigsäure-.
 Phenylvinylessigsäurenitril 408 (H 614).
 Phenylzimtalkohol, Benzoat 107.
 Phenylzimtsäure 482, 487 (H 691, 693, 699;
 E I 294, 295, 297).
 Phenylzimtsäure-äthylester 482, 487 (E I 294).
 — amid 482 (E I 294, 295).
 — anhydrid (E I 298).
 — menthylester (H 692, 699; E I 294, 297).
 — methylester 482 (H 692; E I 294, 297).
 — methylesterdibromid (H 678).
 — nitril 482 (vgl. H 692; E I 294, 295).
 — phenylester 482 (H 692).
 — thymylester (H 692).
 — tolylester (H 692).
 Phloroglucin-äthylätherdibenzoat (H 142).
 — aldehydbenzoat 141.
 — benzoat 123 (E I 77).
 — diäthylätherbenzoat (E I 77).
 — dimethylätherbenzoat (H 142; E I 77).
 — methylätherdibenzoat (H 142).
 — tribenzoat 123 (H 142; E I 77).
 Phoronsäure (H 30).
 Phosphorsäure-benzoylamid (H 269).
 — dichloridbenzoylamid (H 269).
 Phthalacensäure (H 719).
 Phthaläthylestersäure 584 (H 797; E I 350).
 Phthalamid 601 (H 814; E I 365).
 Phthalamidessigsäureamid 602.
 Phthalamidsäure 600 (H 809).
 Phthalamidsäure-allylmalonsäure (H 813).
 — essigsäure (H 812).
 — isocaproensäure (H 812).
 — methylester (H 813).
 — propionsäure (H 812).
 Phthalate 583 (H 796; E I 350).
 Phthallessigsäure 713.
 Phthalhydroxamsäure (H 816).
 Phthalimid vgl. 601.
 Phthalmethylestersäure 584 (H 797).
 Phthalmonopersäure 599 (H 804).

- Phthalonitril 602 (H 815).
 Phthaloyl- s. a. Phthalyl-.
 Phthaloyl-glycindiamid 602.
 — leucylglycindiamid 602.
 Phthalperoxyd, saures (H 804).
 Phthalsäure 580 (H 791; E I 349).
 Phthalsäure, Salze 583 (H 796; E I 350).
 Phthalsäure-äthylester 584 (H 797; E I 350).
 — äthylesterbutylester 586.
 — äthylesterchlorid (H 805).
 — äthylestermenthylester (E I 358).
 — äthylesternitril (H 815).
 — äthylesternitrobenzylester (E I 360).
 — allylesternitrobenzylester (E I 361).
 — amid 600 (H 809).
 — amidnitril (H 815).
 — aminoäthylester (H 803).
 — aminoisopropylester (H 804).
 — aminopropylester (H 804).
 — anhydrid vgl. 598.
 — benzylester (H 802).
 — benzylesterdiäthylaminoäthylester 599.
 — benzylesternitrobenzylester (E I 361).
 Phthalsäurebis-acetalylamid (H 814).
 — äthoxyäthylester 597.
 — chlorphenylester (H 801, 802).
 — diäthylamid 602.
 — diäthylaminoäthylester (H 803).
 — dichlorbromphenylester (H 802).
 — dichlorphenylester (H 802).
 — diiodphenylester (H 802).
 — dimethylamid 601.
 — dimethylaminoäthylesterbishydroxy-
 methyolat 599.
 — methoxyäthylester 597.
 — methoxyallylphenylester (H 803).
 — methylamidchlorid (H 814).
 — methylisopropylphenylester (H 803).
 — nitrobenzylester (H 802; E I 361).
 — trichlorphenylester (H 802).
 — trimethylphenylester (H 802).
 Phthalsäure-bornylester 594 (H 800, 801;
 E I 360).
 — bornylesternitrobenzylester (E I 361).
 — butylester 586, 587 (E I 351).
 — butylesterbenzylester 594.
 — butylesternitrobenzylester (E I 361).
 — camphenilylester (H 799).
 — cetylester (E I 357).
 — chloridnitril (E I 365).
 — citronellylester 592 (H 799).
 — citronellylester, Dibromid (H 799).
 — cyclohexylester (H 799).
 — diäthylester 584 (H 798; E I 351).
 — diamid 601 (H 814; E I 365).
 — diamylester (E I 351).
 — diazid 603.
 — dibenzylester 595 (H 802; E I 361).
 — dibornylester (H 800, 801).
 — dibromdimethyloctylester (H 799).
 — dibutylester 586.
 — dicetylester (H 799).
 — dichlorid 599 (H 805; E I 363).
 — dicyclohexylester (H 799).
 — didecylester (E I 363).
 Phthalsäure-diisoamylester 587.
 — diisobutylester 587.
 — diisofenchylester (E I 360).
 — diisopropylester 586 (H 798).
 — dimelissylester (E I 357).
 — dimenthylester (H 799; E I 358).
 — dimethylester 584 (H 797; E I 350).
 — dimyricylester (H 799; E I 357).
 — dinaphthylester (E I 362).
 — dinitril 602 (H 815).
 — diphenylester 594 (H 801; E I 360).
 — dipropylester 586.
 — dithymylester (H 803).
 — ditolylester (H 802).
 — essigsäure 713.
 — fenchylester 593, 594 (H 800; E I 360).
 — geranylester (H 800).
 — geranylesterbenzylester (H 802).
 — geranylestertetrabromid (H 799).
 — guanidid (H 812).
 — hexylestermenthylester (E I 358).
 — hydroxylamid (H 816).
 — isoamylestermenthylester (E I 358).
 — isobornylester 594 (H 801; E I 360).
 — isobornylesternitrobenzylester (E I 361).
 — isobutylestermenthylester (E I 358).
 — isomenthylester 592 (E I 359).
 — isopropylesternitrobenzylester (E I 361).
 — linalylester (H 800; E I 359).
 — menthylester 592 (H 799; E I 358, 359).
 — methylcyclohexylester (H 799).
 Phthalsäuremethylester 584 (H 797).
 Phthalsäuremethylester-äthylester 584 (H 798).
 — amid (H 813).
 — aminoäthylester (H 803).
 — aminopropylester (H 804).
 — butylester 586, 587.
 — chlorid 599 (H 805).
 — diäthylaminoäthylester 599.
 — dimethylamid 601.
 — dimethylaminoäthylester 598.
 — isobutylester 587.
 — isopropylester 586.
 — menthylester (E I 358).
 — nitril 602 (H 815; E I 365).
 — nitrobenzylester (E I 360).
 — propylester 586.
 — santalylester (H 803).
 Phthalsäure-methylhexylcarbinester 587
 (H 798; E I 353).
 — methylisopropylphenylester (H 802).
 — myricylester (H 799).
 — myrtenylester 594 (H 801).
 — nitril 602 (H 814; E I 365).
 — nitrobenzylesterphenäthylester (E I 361).
 — octylester 587 (H 798; E I 353).
 — octylestermenthylester (E I 358).
 — octylesternitrobenzylester (E I 361).
 — oxyäthylester 597.
 — phenäthylester 595 (H 802; E I 361).
 — phenylester (H 801).
 — propylester 586.
 — propylestermenthylester (E I 358).
 — propylesternitrobenzylester (E I 361).
 — terpinylester 593.

Phthalsäure-tetrabromdimethyloctylester
(H 799).

— tetrachlorid 321.

— thiou Reid (H 812).

— thymylester (H 802).

— tolyläthylester (H 802).

— ureid (H 811).

Phthalsuperoxydsäure (H 804).

Phthalursäure (H 811).

Phthalyl (Bezeichnung) (H 3).

Phthalyl- s. a. Phthalcyl-.

Phthalyl-anthrahydrochinondibenzoat 143.

— bisaminoacetal (H 814).

— bisaminoacetaldehyd (H 814).

— bisbenzhydroximsäureäthyläther (H 803).

— bisbutylthioharnstoff (E I 365).

— biglykolsäureäthylester (H 803).

— bismethylaminoessigsäure (H 814).

— chlorid 599, 600 (H 805; E I 363).

— cholin 599.

— dikreatin vgl. 602.

— disarkosin (H 814).

— diurethan 602.

— peroxyd (H 804).

— superoxyd (H 804).

Physcion-benzoat (H 161; E I 86).

— dibenzoat (H 162; E I 86).

Phytanol, saurer Phthalsäureester
(E I 357).

Phytol, saurer Phthalsäureester (E I 359).

Picencarbonsäure (H 721).

Picendihydridcarbonsäure (H 721).

Picensäure (H 719).

Pikryl- s. a. Trinitrophenyl-.

Pikryl-benzoat (H 119).

— chlorcyanessigsäureäthylester 617.

— cyanessigsäureäthylester 617.

Pimarabietinsäure 424.

Pimarsäure 432, 433; s. a. 424.

Pimelinsäurebisbenzhydrazid (E I 132).

Pinabietinsäure 424.

Pineinsäure 424.

Pinen, Benzoat des Alkohols $C_{11}H_{18}O$ aus —
(H 116); Carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$ aus —
(H 87); Carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$ aus —
(H 75).

Pinenonoxim, Benzoat (H 289).

Pinit-pentabenzoat (E I 78).

— pentacinnamat (E I 232).

Pinocampfersäure 540 (H 764).

Pinocampholensäure 48 (H 75).

Pinophansäure (H 765; E I 324).

Pinsäure 529 (H 742, 743; E I 320).

Pinsäure-diäthylester 529 (H 743).

— dimethylester 529 (H 743; E I 320).

Piperitonoxim-benzoat 201.

— nitrobenzoat 254, 273.

Polyvinylbenzoat 93.

Polyzimtsäure (E I 229).

Polyzimtsäureallylester (E I 230).

Prehnitol-carbonsäure (H 563).

— dicarbonsäure (H 888).

Prehnitsäure vgl. 730 (H 997; E I 435).

Prehnitylsäure (H 552).

Proabietinsäure 424.

Propenyl-benzoesäure 410.

— brenzcatechinäthylätherbenzoat 117.

— phthalamidsäure 601 (E I 364).

Propionaldehydbenzoylhydrazon (H 321;
E I 129).

Propionhydroxamsäurebenzoat (E I 126).

Propionyl-benzamid (H 213).

— benziminoäthyläther (H 272).

— benzoylhydroxylamin (E I 126).

— kresolbenzoat 134 (E I 82).

— phenacetylhydroxylamin (E I 178).

Propiophenonbenzimid (E I 102).

Propyl-allylnitrobenzoat 260.

— allylphenylessigsäureamid 421.

— amylbenzamid (H 204).

— amylcarbinoldinitrobenzoat 281.

— benzamid (H 203; E I 97).

— benzamidoxim (H 307).

— benzaminobutylketon (H 211).

— benzhydroximsäure (H 314).

— benzhydroximsäurebenzoat (H 314).

— benzoat 90 (H 112; E I 63).

— benzoessäure (H 544, 545; E I 213).

— benzoessäureäthylester (H 544).

— benzoessäureamid (H 544).

— benzoessäurechlorid (H 544).

— benzoessäurenitril (H 544, 545).

— benzoessäureureid (H 544).

— benzolcarbonsäure (H 544, 545; E I 213).

— benzoylharnstoff (H 544).

— benzoylisoharnstoff 172.

— benzoyloxydimethylbutylamin (H 176).

— benzylbenzoessäure (E I 291).

— butylbenzamid 166.

— campholensäure (E I 44).

— campholensäureamid (E I 44).

— campholensäurenitril (E I 44).

— cinnamat 387 (H 583).

— cyclohexanol, Benzoat 94; saures Phthalat
591.

Propylcyclohexyl-äthylessigsäure 23.

— äthylmalonsäure 548.

— buttersäure 23.

— butylessigsäure 25.

— butylmalonsäure 550.

— butylmalonsäurediäthylester 550.

— capronsäure 25.

— propylmalonsäure 549.

— propylmalonsäurediäthylester 549.

— valeriansäure 24.

Propyl-cyclopentancarbonsäure (E I 13).

— cyclopentanol, Dinitrobenzoat 282; saures
Phthalat 591.

— cyclopentenylessigsäure 43.

— cyclopentenylmalonsäure 567.

— cyclopentyläthylessigsäure 22.

— cyclopentyläthylmalonsäure 547.

— cyclopentyläthylmalonsäurediäthylester
547.

— cyclopentylbuttersäure 22.

— dibenzoylhydrazin 217 (H 326).

— dinitrobenzoat 280.

— diphenylessigsäure 479.

— diphenylessigsäureamid 480.

— diphenylessigsäurebenzylester 480.

Propyldiphenylmethancarbonsäure (E I 291).
 Propylenglykoldibenzoat (H 129).
 Propyl-hexahydrobenzyllessigsäure 21. /
 — hexahydrobenzylmalonsäure 546.
 — hexahydrobenzylmalonsäurediäthylester 546.
 — hexahydrophenäthyllessigsäure 23.
 — hexahydrophenäthylmalonsäure 548.
 — hexahydrophenäthylmalonsäurediäthylester 548.
 — hydrocinnamat 339 (H 511; E I 198).
 — hydrozimtsäure 369.
 Propyliden-benzhydrazid (H 321; E I 129).
 — hydrozimtsäure 416.
 — hydrozimtsäureamid 417.
 — hydrozimtsäurechlorid 417.
 — hydrozimtsäuremethylester 417.
 — phthalamidsäure 601 (E I 364).
 Propyl-isobutylphenyllessigsäureamid (E I 223).
 — isobutylphenyllessigsäurenitril (E I 224).
 — isopropylcarbinol, saurer Phthalsäureester (E I 353).
 — methoxybenzoyloxyphenäthylketon 137.
 — nitrobenzoylaminopropylarbonsäure 254.
 — nitrolsäure, Benzoat (H 298).
 — phenäthylcarbinol, saures Phthalat 595, 596.
 Propylphenyl-benzyllessigsäurenitril (H 689).
 — bernsteinsäure 635.
 — carbinol, saures Phthalat 595.
 — cyanacetamid 633.
 — essigsäure (H 557; E I 216).
 — essigsäureamid s. Phenylvaleramid.
 — malonsäureamidnitril 633.
 Propyl-thiobenzamid (H 544).
 — triphenyllessigsäure (H 718).
 — triphenylmethancarbonsäure (H 718).
 — vinylcarbinol, Nitrobenzoat 260; saures Phthalat 588.
 — zimtsäure 417 (H 628; E I 263).
 — zimtsäureamid 417 (vgl. E I 263).
 — zimtsäurechlorid 417.
 — zimtsäuremethylester 417.
 Protocatechualdehyd-benzoat 137.
 — bisnitrobenzoat (H 380).
 — dibenzoat (H 155; E I 84).
 Protocatechualdehydmethyläther- s. a. Vanillin-.
 Protocatechualdehydmethylätherbenzoat 137 (H 155; E I 83).
 Protococasäure (H 611; E I 252).
 Protoisococasäure (H 612).
 Pseudocampfersäure (H 765).
 Pseudocholesterinbenzoat vgl. 104.
 Pseudoeugenolbenzoat (H 135).
 Pseudophenyllessigsäure (H 507).
 Pseudophenyllessigsäure, Derivate (H 508).
 Pulegenacetoximbenzoat (H 289).
 Pulegenalkohol, Benzoat (E I 60).
 Pulegenonoximbenzoat (H 288).
 Pulegensäure 43 (H 68, 69; E I 36).
 Pulegensäure-amid (H 68, 69; E I 36, 37).
 — chlorid 43 (H 68).
 — methylester (H 68; E I 36).

Pulegensäure-methylesterhydrochlorid 16 (H 33; E I 18).
 — nitril (H 69; E I 36).
 Pulegol, saurer Phthalsäureester (E I 359).
 Pulegomenthol, saurer Phthalsäureester (H 799, 800).
 Pulegon, Benzoat der Enolform 95.
 Pyren-carbonsäure (H 712).
 — dicarbonsäuredinitril (H 965).
 Pyrethrin I 46.
 Pyrethrin I, Methylsemicarbazone 46; Semicarbazone 46.
 Pyrethrin II 565.
 Pyrethrin II, Semicarbazone 566.
 Pyrethrolon, Chrysanthemumsäureester 46, 47.
 Pyrethronsäure 45.
 Pyroabietinsäure 427.
 Pyroamarsäure 477 (H 683; E I 288).
 Pyrodimethylamarsäure (H 688).
 Pyrogallol-benzoat 122 (H 141).
 — dibenzoat (H 141).
 — dimethylätherbenzoat (H 141).
 — methylätherdibenzoat (H 141).
 — phenylcinnamat (H 692).
 — tribenzoat (H 141).
 — tricinnamat (E I 231).
 — trisbrombenzoat (H 352).
 Pyroguajacinbenzoat (E I 75).
 Pyromellitsäure 730 (H 997; E I 435).
 Pyromellitsäure-diamid 731.
 — tetraäthylester 731 (H 998).
 — tetraamid (E I 436).
 — tetrachlorid 731 (H 998).
 — tetramethylester (H 998; E I 436).
 Pyrophotosantonsäure (H 571).

Q.

Quecksilberbenzoat 85 (H 108; E I 60).

R.

Resacetophenondibenzoat (H 155).
 Resodiacetophenondibenzoat (H 159; E I 85).
 Resorcin-aminobutyläther, Bisnitrobenzoyl-derivat 271.
 — benzoat 113 (H 131; E I 72).
 — bismethylbenzoat 329.
 — bisnitrobenzoat (H 380).
 — bisphenylacetat 299.
 — bisphenylcinnamat (H 692).
 — cinnamylein (H 580).
 — dibenzoat 113 (H 131; E I 72).
 — dichaulmoogroat 59.
 — dicinnamat (E I 231).
 — ditoluat 329.
 — isoamylätherbenzoat 113.
 — phenylcinnamat (H 692).
 Resorcidibenzoat 111.
 Reten-carbonsäure (E I 307).
 — diphenylsäure 673.
 — hydrochinondibenzoat (H 139).
 Rhapontigenintribenzoat 125.
 Ristin (E I 70).
 Rubamidid (H 497).

Rubidiumbenzoat 84 (E I 60).
 Rufigallussäuretetramethylätherbenzoat (H 163).
 Rufoldibenzoat (H 138).

S.

Sabinenilansäure 47.
 Sabinol, Benzoat 95; saurer Phthalsäureester (E I 360).
 Saffroeugenolbenzoat 117.
 Salicylal- s. a. Salicyliden-.
 Salicylal-aceton, saurer Camphersäureester (E I 329).
 — acetophenon, saurer Camphersäureester (E I 329).
 — benzamid (H 212).
 — benzamidin (H 284).
 — bisbenzamid (H 212).
 Salicylaldehyd-benzoylglycylaminobutyrylhydrazon (H 242).
 — benzoylhydrazon (H 324).
 — brombenzoylhydrazon (H 351).
 — chlorphenacetylhydrazon (E I 179).
 — hippurylaminobutyrylhydrazon (H 242).
 — naphthoylhydrazon (H 650).
 — nitrobenzoat 268 (E I 160).
 — nitrobenzoatsemicarbazon (E I 160).
 — nitrohippurylhydrazon (E I 156).
 — oximbenzoat (H 296).
 — phenacetylhydrazon (H 446).
 — phenylpropionylhydrazon (H 513).
 — toluylylhydrazon (H 467, 494).
 Salicylaldoxim-benzoat (vgl. H 296).
 — dibenzoat (H 296).
 Salicyliden- s. a. Salicylal-.
 Salicyliden-dithymoltribenzoat 125.
 — vanillylidenacetone, Dibenzoat 143.
 Saligenin-benzoat 115 (E I 73).
 — dibenzoat 115.
 Salpetersäurebenzoesäureanhydrid (H 181).
 Salpetrigsäurebenzoesäureanhydrid (H 181; E I 94).
 Sandaraco-pimarsäure 435.
 — pimarsäureäthylester 436.
 — pimarsäuremethylester 436.
 Santalol, saurer Phthalsäureester (E I 362).
 Santalsäure (H 571).
 Santalylbenzoat (H 124).
 Santenensäure (H 778).
 Santennitrilsäure 529.
 Santenol, Benzoat (E I 66); saurer Diphenylsäureester 656; saurer Phthalsäureester (E I 359).
 Santensäure 529 (H 739; E I 319).
 Santinsäure (H 669).
 Santolensäure (H 50).
 Santorsäure (H 995).
 sapietic acid 432 Anm.
 Sapinsäuren 424.
 Scandiumbenzoat (H 108).
 Schwefelsäure-benzoesäureanhydrid (E I 94).
 — benzoylamid (H 269).
 — bisbenzhydrazid (E I 135).
 Selachylalkohol, saures Diphthalat 598.

Seleno-benzamid (H 429).
 — benzoessäure 293.
 — benzoessäureäthoxyphenylester (H 428).
 — benzoessäureamid (H 429).
 — benzoessäuremethoxyphenylester (H 428).
 — benzoessäurenaphthylester 293.
 — benzoessäuretolylester (H 428).
 — toluylsäureamid (H 507).
 Selinen, Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ aus — 707 (E I 427).
 Shikonindibenzoat 144.
 Silberbenzoat 85 (H 107).
 Sinomenoldibenzoat 125.
 Sitostanon, Dicarbonsäure $C_{20}H_{30}O_4$ aus — vgl. 580.
 Sitosterincinnamat vgl. 389.
 Solannellsäure vgl. 739.
 Sphingosin (Konstitution) 252 Anm.
 Spiroheptan-dicarbonsäure 562 (H 777; E I 343).
 — tetracarbonsäure (E I 434).
 Stadensäure vgl. 712.
 Stigmasterin-benzoat vgl. 104.
 — cinnamat vgl. 389.
 Stilben-carbonsäure 482, 486 (H 691, 698; E I 294).
 — carbonsäuredibromid (H 679).
 — carbonsäuredinitrür (H 698).
 Stilbendicarbonsäure 675, 676 (H 944, 947; E I 411).
 Stilbendicarbonsäure-äthylester 676.
 — äthylesternitril (H 946).
 — diäthylester 676 (H 944, 947).
 — diäthylesterdibromid 668.
 — diamid 677.
 — dichlorid 677.
 — diisoamylester 677.
 — dimethylester 676 (E I 412).
 — dimethylesterdibromid 668.
 — dinitril 676 (H 944, 946).
 — diphenylester 677.
 — diphenylesterdibromid 668.
 — nitril (H 946).
 Stilbendioldibenzoat 119 (H 138; E I 75).
 Stovain 153, 154 (H 175; E I 91).
 Strontiumbenzoat 85 (H 108).
 Styacin 388 (H 585).
 Styacinidibromid (H 584).
 Styacol 389 (H 585).
 Styrolcarbonsäure (H 611).
 Styrolenalkohol, Dibenzoat (H 133).
 Styryl- s. a. Cinnamenyl-.
 Styryl-acetamid 408 (H 613; E I 252).
 — acrylsäure 440 (H 638; E I 268).
 — benzamid 169.
 — benzoessäure 486 (H 698).
 — bernsteinsäure (H 904).
 — buttersäure (H 628).
 — cinnamoylharnstoff (H 588; E I 234).
 — crotonsäure 444 (H 645; E I 271).
 — cyanaacrylsäure 649 (H 913; E I 396).
 — cyanaacrylsäureäthylester (H 913; E I 397).
 — cyanaacrylsäureisobutylester (E I 397).
 — cyanaacrylsäureisopropylester (E I 397).

Styryl-cyanacrylsäuremethylester (H 913; E I 397).

- cyanacrylsäurepropylester (E I 397).
- cyancrotonsäure vgl. 650 (H 915).
- cyanessigsäureäthylester 643 (H 901).
- cyanessigsäureamid 643.
- cyanid 392 (H 589; E I 234).
- cyanvaleriansäure (E I 395).
- cyanvaleriansäureäthylester (E I 395).
- cyclopropancarbonsäure (H 645).
- dicyanglutarsäurediamid 732.

Styrylessigsäure 407 (H 612; E I 252).

Styrylessigsäure-äthylester 407 (H 613; E I 252).

- amid 408 (H 613; E I 252).
- anhydrid s. Benzalpropionsäureanhydrid.
- chlorid 408.
- methylester 407 (H 613).
- nitril 408.

Styryl-glutarsäure 647 (H 909).

- glutarsäuredimethylester 647 (H 909).
- isobornsteinsäure (H 905).
- isobornsteinsäuredimethylester (E I 392).
- itaconsäure (H 914).
- malonsäureäthylesternitril 643 (H 901).
- malonsäureamidnitril 643.
- phthalamidsäure 601.
- propandicarbonsäure 647 (H 909).
- propionsäure (H 620, 623; E I 258).
- valeriansäureamid (E I 264).

Suberan- s. Cycloheptan-.

Suberencarbonsäure (H 44, 45).

Suberenessigsäure vgl. 36 (H 50; E I 28).

Suberonsäure 9 (H 12; E I 7).

Suberylessigsäure (H 22).

Suberylidenessigsäure 36 (H 50; E I 28).

Succindialdoximdibenzoat (H 290).

Succinylbisbenzhydroximsäureäthyläther (H 316).

Sulfhydryl- s. Mercapto-.

Sulfidobisbenzamid 214.

Sylvinsäure 424.

T.

Tanacetogendicarbonsäure 530 (H 743; E I 320).

Tanacetogendicarbonsäure-amid (E I 321).

- benzylester (E I 321).
- diäthylester (E I 320).
- diisoamylester (E I 321).
- diisobutylester (E I 321).
- dimethylester 530 (E I 320).
- dipropylester (E I 321).

Tanaceton-dicarbonsäure 530 (H 743; E I 320).

— oximbenzoat (H 288).

Terephthal-äthylestersäure (H 844; E I 374).

— aldehyddihydrobromid, Dibenzoat (E I 80).

— amid (H 845; E I 376).

— amidin (H 846).

— amidsäure (H 845).

— amidsäuremethylester (H 845).

— butylestersäure (E I 375).

— dihydroxamsäure (H 846).

Terephthal-dihydroximsäurechlorid 614.

- dipersäure (H 844).
- dipersäurediäthylester (H 844).
- isobutylestersäure (E I 375).
- isopropylestersäure (E I 374).
- methylestersäure (H 843; E I 374).

Terephthalonitril 613 (H 846; E I 376).

Terephthalpropylestersäure (E I 374).

Terephthalsäure 611 (H 841; E I 373).

Terephthalsäureäthylester (H 844; E I 374).

Terephthalsäureäthylester-amidoxim (H 846).

- azid (H 847).
- benzalhydrazid (H 847).
- hydrazid (H 846).
- isopropylidenhydrazid (H 847).
- menthylester (E I 375).
- nitril (H 846).

Terephthalsäure-amid (H 845).

— amidnitril 613 (E I 376).

— amidoxim (H 846).

— bisacetylamid (H 845).

— bisamidjodid (H 845).

— bisbenzalhydrazid (H 847).

— bisdiäthylamid 613.

— bishydroxylamid (H 846).

— bisisopropylidenhydrazid (H 847).

— bismethylenhydrazid (H 847).

— bisnitrobenzylester (E I 376).

— bisnitroureid (E I 376).

— bistioureid (E I 376).

— butylester (E I 375).

— butylestermenthylester (E I 375).

— chlorid (E I 376).

— cyclohexylester (E I 375).

— cyclohexylestermenthylester (E I 375).

— diäthylester 612 (H 844; E I 374).

— diamid (H 845; E I 376).

— diamidin (H 846).

— diazid (H 847; E I 376).

— dibromid (E I 376).

— dibutylester (H 844; E I 375).

— dichlorid 613 (H 844; E I 376).

— dicyclohexylester (E I 375).

— dihydrazid (H 847).

— dihydrazid, Bisacetessigesterderivat (H 847).

— diisoamylester (H 844).

— diisobutylester (H 844; E I 375).

— diisopropylester (H 844; E I 375).

— dimenthylester (E I 375).

— dimethylester 612 (H 843; E I 374).

— dinitril 613 (H 846; E I 376).

— dioctylester 613 (E I 375).

— diphenylester (H 844).

— dipropylester (H 844; E I 374).

— diureid (E I 376).

— isobutylester (E I 375).

— isobutylestermenthylester (E I 375).

— isopropylester (E I 374).

— menthylester (E I 375).

— methylester (H 843; E I 374).

— methylesteramid (H 845).

— methylestermenthylester (E I 375).

— methylesternitril (H 846).

- Terephthalsäure-nitril 613 (H 845).
 — nitrilamidin (E I 376).
 — octylester 612 (E I 375).
 — octylestermenthylester (E I 375).
 — propylester (E I 374).
 — propylestermenthylester (E I 375).
 Terephthalyl (Bezeichnung) (H 3).
 Terephthalyl-bisaminoacetal (H 845).
 — bisaminoacetaldehyd (H 845).
 — bisaminoessigsäure (H 845).
 — bromid (E I 376).
 — chlorid 613 (H 844; E I 376).
 — diglycin (H 845).
 Teresantalsäure (H 87; E I 48).
 Teresantalsäure-chlorid (E I 48).
 — hydrochlorid (H 75).
 — methylester (H 87; E I 48).
 — methylesterhydrobromid (E I 38).
 — methylesterhydrochlorid (E I 38).
 m-Terphenyl (Bezifferung) 499 Anm.
 Terpinennitrosit, Benzoat (H 296).
 Terpeneol, Dinitrobenzoat 282; saures Phthalat 593.
 Tetraäthyl-isophthalamid 609.
 — phthalamid 602.
 — terephthalamid 613.
 Tetrabenzoyl-disinomenol 126.
 — hydrazin (H 326).
 — oxybenzil (H 163).
 — oxybenzochinon (H 162).
 — oxybenzol 125 (H 144).
 — oxychinon (H 162).
 — oxydiäthylbenzol (H 144).
 — oxydiphenyl (H 144, 145).
 — oxyisoamylisovalerophenon 144.
 — oxymethylanthrachinon (E I 87).
 — oxypentan (E I 78).
 — oxyperylen 126.
 — schleimsäurediäthylester (H 172).
 — sebacinsäuredihydrazid (H 327).
 — spermin 188.
 — triäthylentetramin 187 (H 262).
 Tetrabenzylbutendiol 475.
 Tetrabrom-benzoesäure 239 (H 362; E I 148).
 — benzoesäuremethylester (H 362).
 — benzonitril (H 362).
 — benzoylchlorid (H 362).
 — bicycloheptancarbonsäure (H 50).
 — brenzcatechindibenzoat (H 131).
 — cycloheptancarbonsäure (H 14).
 — cycloheptancarbonsäure (H 45, 46).
 — cyclohexancarbonsäure (H 10).
 — cyclohexandicarbonsäuredimethylester (H 737).
 — dibenzocycloheptadiencarbonsäure (E I 301).
 — dibenzoyloxydiphenyl (E I 75).
 — dibenzylmalonsäurediäthylester (H 938).
 — dimethyleycloheptencarbonsäure (E I 34).
 — dimethyltetrahydroindacendicarbonsäure (H 916).
 — dioxydiphenyl, Dibenzoat (E I 75).
 — hexahydrobenzoesäure (H 10).
 — hexahydroterephthalsäuredimethylester (H 737).
 Tetrabrom-hydrindencarbonsäure (H 620).
 — isophthalsäure (H 839).
 — methoxybenzoyloxypropylbenzol (H 134).
 — methylphenylvaleriansäuremethylester (E I 220).
 — naphthoesäure (H 652, 663).
 — nitrobenzoesäure 278 (H 409).
 — nitrophenylvaleriansäure (H 557).
 — norcarancarbonsäure (H 50).
 — phenylbutandicarbonsäure (H 885).
 — phenylvaleriansäure (H 557; E I 215).
 — phenylvaleriansäuredibrompropylester 362.
 — phenylvaleriansäuremethylester 362 (H 557).
 — phenylvaleriansäurehydrazid (H 557).
 — phthalsäure (H 822; E I 367).
 — phthalsäuremethylester (H 822).
 — terephthalsäure (H 850).
 — tetrabenzoyloxydiphenyl (H 145).
 — tetrahydrocarvoxim, Benzoat (E I 123, 124).
 — tricyclodecandicarbonsäuredimethylester (H 789).
 Tetracarbonsäuren 721 (H 990; E I 433).
 Tetrachlor-benzoesäure (H 346).
 — benzoesäureäthylester (H 346).
 — benzonitril (H 346, 347).
 — benzylbenzoesäure (H 676).
 — brombenzoesäure (H 357).
 — cyclobutanetetracarbonsäuretetraäthylester (H 991).
 — dibenzoylperoxyd 229.
 — dichlorbenzylbenzoylchlorid (H 676).
 — diphenylmethancarbonsäure (H 676).
 — hydrochinondibenzoat (H 132).
 — hydrozimsäure 342.
 — isophthalsäure (H 838).
 — methylbenzoesäure (H 479, 499).
 — naphthalindicarbonsäure (H 919).
 — naphthalsäure (H 919).
 — nitrobenzoesäure (H 405).
 — orthobenzoesäuretriäthylester (E I 141).
 — perylentetracarbonsäure 736.
 — phenylbenzoat 97 (H 117).
 — phenylpropionsäure 342.
 — phthalhydroxamsäure (E I 366).
 — phthalhydroxamsäuremethylester (E I 366).
 Tetrachlorphthalsäure 604 (H 819; E I 366).
 Tetrachlorphthalsäure-äthylester 604 (H 820).
 — amyloester (H 820).
 — benzylester (H 820).
 — bisnitrobenzylester (H 820; E I 366).
 — bornylester 604.
 — diäthylester 604 (H 820).
 — dibenzylester (H 820).
 — dibornylester 604.
 — dicetyloester (H 820).
 — dichlorid 604.
 — dihydrazid (H 821).
 — dimethylester (H 820).
 — hydroxylamid (E I 366).
 — isoamyloester (H 820).
 — methylester (H 820).
 — methylesterhydroxylamid (E I 366).

- Tetrachlor-phthalylchlorid 604.
 — terephthalsäure (H 848).
 — tetrabenzoyloxyperylen 126.
 — tetrakisbrombenzoyloxyperylen 235.
 — toluylsäure (H 479, 499).
 — trichlorvinylbenzoesäure (H 611).
 Tetradecylcyclopropylmethyl-essigsäure 30.
 — malonsäurediäthylester 553.
 Tetradecylzimtsäure (H 633).
 Tetradekanaphthensäure 24 (E I 21).
 Tetradekanaphthensäure-methylester 24 (E I 22).
 — chlorid (E I 22).
 Tetrahydro-abietinsäure 71.
 — abietinsäureäthylester 71.
 — acenaphthencarbonsäure 446.
 — acenaphthenessigsäure 446.
 — acenaphthenessigsäureäthylester 446.
 — acenaphthenylpropionsäure 447.
 — acenaphthenylpropionsäurechlorid 447.
 — acenaphthenylpropionsäurenitril 447.
 — acenaphthylenessigsäureäthylester 462.
 — agathendisäure 575.
 — agathendisäuredimethylester 575.
 — anthracencarbonsäure 475 (H 682).
 — anthracencarbonsäuremethylester 475.
 — anthranolbenzoat 106.
 — benzaldoxim, Benzoat (H 287).
 Tetrahydrobenzoesäure 30, 31 (H 41, 42; E I 22).
 Tetrahydrobenzoesäure-äthylester 30 (H 41, 42; E I 22).
 — amid 30 (H 41).
 — chlorid (E I 22).
 — menthylester (H 41, 42).
 — methylester (H 41, 42).
 — nitril 30.
 Tetrahydro-cuminsäure (H 63).
 — dextropimarsäure 71.
 — dianthryldicarbonsäure 700.
 — dianthryldicarbonsäuredimethylester 700.
 — diphenanthryldicarbonsäure 701.
 — elemol, Benzoat (E I 66).
 — ironsäure (E I 20).
 — isophthalsäure 557, 558 (H 772).
 — isophthalsäureäthylester 558.
 — isophthalsäurediamid 558.
 — isophthalsäuredimethylester 558.
 — isophthalsäuremethylester 558.
 — jononsäure (E I 20).
 — lävopimarsäure 71.
 — lävopimarsäureäthylester 71.
 — lävopimarsäuremethylester 71.
 Tetrahydronaphthalin- s. a. Tetralin-.
 Tetrahydro-naphthalincarbonsäure 415, 416 (H 625, 626; E I 261, 262).
 — naphthalindicarbonsäure 646 (H 908; E I 393).
 — naphthalintetracarbonsäure (H 1002).
 — naphthalsäure 646 (H 908; E I 393).
 — naphthalsäureäthylester (H 908).
 — naphthalsäurediäthylester 646.
 Tetrahydronaphthindan- s. Tetrahydropiperi-naphthindan-.
 Tetrahydronaphthoesäure 415, 416 (H 625, 626, 627; E I 261, 262).
 Tetrahydronaphthoesäure-äthylester (E I 262).
 — amid 415, 416 (H 625, 626).
 — chlorid 415, 416.
 — menthylester (H 626; E I 262).
 — nitril 415, 416 (vgl. H 625; E I 261).
 Tetrahydronaphthol, Benzoat (H 124); saurer Phthalsäureester (E I 362).
 Tetrahydronaphthyl- s. a. Tetralyl-.
 Tetrahydro-naphthylbuttersäure 422.
 — naphthyllessigsäure 418, 419.
 — naphthylidenessigsäure 445.
 — naphthylidenessigsäureäthylester 445.
 — naphthylpropandicarbonsäurediäthylester 648.
 — naphthylpropionsäure 421.
 — noragathensäure 62.
 — noragathensäuremethylester 62.
 — perinaphthindanessigsäure 446.
 — perinaphthindanpropionsäure 447.
 — perinaphthindenessigsäureäthylester 462.
 — phenylendiessigsäure 563.
 — phthalsäure 556, 557 (H 770, 771, 772).
 — phthalsäureamid (H 770).
 — phthalsäurebutylamid (H 771).
 — phthalsäuredichlorid 557.
 — phthalylchlorid 557.
 — pyromellitsäure (H 996).
 — terephthalsäure 559 (H 773, 774).
 — terephthalsäurediamid (H 774).
 — terephthalsäuredibenzylester (H 774).
 — terephthalsäuredimenthylester (E I 341).
 — terephthalsäuredimethylester (H 773, 774; E I 341).
 — terephthalsäurediphenylester (H 773, 774).
 — thionaphthoesäureamid (H 625).
 — toluylsäure 34 (H 47, 48, 49; E I 24, 25, 26, 27, 28).
 — toluylsäureäthylester 34 (H 47, 48, 49; E I 24, 25, 26, 27, 28).
 — uvitinsäure (H 776, 777).
 — xylylsäure 38, 39 (H 53, 54).
 Tetraiod-isophthalsäure (H 839).
 — phthalsäure (H 823).
 — phthalsäuremethylester (H 823).
 — terephthalsäure (H 850).
 — terephthalsäurediäthylester (H 851).
 — terephthalsäuredichlorid (H 851).
 — terephthalsäuredimethylester (H 851).
 — terephthalsäuredipropylester (H 851).
 Tetrakis-äthylmercaptohydrochinondibenzoat (H 146).
 — benzoyloxymethylcyclopentanon 144.
 — brombenzoyloxyperylen 234.
 — diphenyladipinsäure 702.
 — diphenylbutandicarbonsäure 702.
 — nitrobenzoylspermin 253.
 — triphenylmethyleisencyanid 501.
 Tetrakosanolbenzoat 93.
 Tetralin- s. a. Tetrahydronaphthalin-.
 Tetralin-carbonsäure 415, 416 (H 625, 626, 627; E I 261, 262).
 — dicarbonsäure 646 (H 908; E I 393).
 — dicarbonsäureäthylester (vgl. H 908).

Tetralindicarbonsäure-diäthylester 646.
 — dimethylester 646.
 Tetralyl- s. a. Tetrahydronaphthyl-
 Tetralyl-äthylmalonsäurediäthylester 648.
 — benzoat 104.
 — buttersäure 422.
 — buttersäurechlorid 422.
 — cinnamat 388.
 — cyanid 415, 416 (vgl. H 625; E I 261).
 Tetralylenessigsäure 445.
 Tetralyl-essigsäure 418, 419.
 — essigsäureäthylester 419.
 — essigsäurechlorid 419.
 — essigsäurenitril 419.
 — methylbenzoesäure 492.
 — nitrobenzoat 263.
 — propionsäure 421.
 — propionsäureäthylester 421.
 — propionsäureamid 421.
 — propionsäurechlorid 421.
 — propionsäurenitril 421.
 Tetramethoxy-nitrobenzoyloxydibenzyl-
 methan 267.
 — nitrobenzoyloxymethylidibenzyl 267.
 — tetrabenzoyloxydiphenanthryl 126.
 Tetramethyl-benzamid (H 564).
 — benzoessäure (H 563, 564).
 — benzoessäuremethylester (H 564).
 — benzolcarbonsäure (H 563, 564).
 — benzoldicarbonsäure (H 888).
 — benzonitril (H 564).
 — benzoyloxyacryloylcyclopentan 132.
 — benzoyloxymethylcyclopentan 95.
 — bicyclopentanolon, Benzoat vgl. 132
 (E I 81).
 — carboxyvinylcyclopentan 54.
 — cyclohexadientetracarbonsäuredinitril
 890 (vgl. H 996).
 — cyclohexencarbonsäure 48 (H 76).
 — cyclopentancarbonsäure 17, 19 (H 34, 36,
 37; E I 19).
 — cyclopentandicarbonsäure 544 (E I 340).
 — cyclopentanpropionsäure 22.
 Tetramethylcyclopentyl-acrylsäure 54.
 — acrylsäureäthylester 54.
 — acrylsäurechlorid 54.
 — acrylsäuremethylester 54.
 Tetramethylcyclopentylcarbinol- s. a. Camphol-
 carbinol-
 Tetramethylcyclopentyl-carbinolhydrocinnam-
 mat 339.
 — carbinolphenylacetat 298.
 — propionsäure 22.
 — propionsäureäthylester 22.
 — propionsäurechlorid 22.
 Tetramethyldicyan-cyclohexadiendicarbon-
 säure 890 (vgl. H 996).
 — dihydrophthalsäure 890
 (vgl. H 996).
 Tetramethyldiphenyl-adipinsäure 674.
 — adipinsäurediäthylester (E I 411).
 — butandicarbonsäure 674.
 — dicarbonsäure (E I 410).
 — dicarbonsäurediacrylsäure (H 1005).
 — malonsäurediäthylester (H 943).

Tetramethyldiphenyl-malonsäuredimethyl-
 ester (H 943).
 — methandicarbonsäurediäthylester (H 943).
 — methandicarbonsäuredimethylester
 (H 943).
 — tetracarbonsäure (H 1003).
 Tetramethylen-carbonsäure 5 (H 4; E I 3).
 — cyclopentanolon 528.
 — cyclopropandicarbonsäure 561.
 — cyclopropandicarbonsäuredinitril 561.
 — cyclopropandicarbonsäuremalonsäuretetra-
 äthylester 728.
 — dicyanocyclopropan 561.
 — glykoldibenzoat (H 129).
 — glykoläthylätherbenzoat 110.
 — glykolphenyläthernitrobenzoat 264.
 Tetramethyl-iretol, Benzoat (H 158).
 — phenacetoxyacetylcyclopentan 299.
 — phenylessigsäure (H 569).
 — phthalamid 601.
 — phthalsäure (H 888).
 — tetrahydrodinaphthyldipropionsäure
 (H 967).
 — triphenylmethancarbonsäure 507.
 Tetranitro-benzerythrendicarbonsäuredinitril
 vgl. 665, 699 (E I 423).
 Tetranitro-chryszindibenzoat (H 160).
 — dibenzoyloxyanthrachinon (H 160).
 — dicyanbenzerythren vgl. 699 (E I 423).
 — dimethyldiphenylessigsäureäthylester
 (E I 289).
 — dimethyldiphenylmethancarbonsäure-
 äthylester (E I 289).
 — dipensäure 662, 663 (H 926).
 — dipensäurediäthylester 663.
 — dipensäuredimethylester 663 (H 926).
 — diphenyldicarbonsäure 662, 663 (H 926).
 — diphenyldicarbonsäuredimethylester
 (H 928).
 — diphenylessigsäureäthylester (H 675).
 — diphenylessigsäuremethylester (H 675).
 — diphenylmethancarbonsäureäthylester
 (H 675).
 — diphenylmethancarbonsäuremethylester
 (H 675).
 — ditolylpropionsäure (H 688).
 — truxillsäure (H 956).
 Tetraoxydimethylanthrachinon, Dibenzoat
 146.
 Tetraphenyl-adipinsäure 699 (E I 423).
 — äthandicarbonsäure (H 970).
 — äthandicarbonsäurediäthylester (H 970).
 — äthandicarbonsäuredinitril (H 970;
 E I 423).
 — bernsteinsäure (H 970).
 — bernsteinsäurediäthylester (H 970).
 — bernsteinsäuredinitril 699 (H 970;
 E I 423).
 — bisbenzoyloxyphenyläthan (E I 76).
 — butanbisthiocarbonsäurebisäthylamid 699.
 — butandicarbonsäure 699 (E I 423).
 — butandicarbonsäuredinitril (H 970).
 — butendicarbonsäure 700.
 — butendicarbonsäuredimethylester 700.
 — cyclohexadiendicarbonsäure 701.

- Tetraphenyl-dicyanäthan 699 (H 970; E I 423).
- methancarbonsäure (E I 314).
 - propencarbonsäure 510.
 - truxilldoldibenzoat 121.
 - vinyllessigsäure 510.
 - vinyllessigsäuremethylester 511.
 - vinylthiocessigsäureäthylamid 511.
- Tetraphthyl-essigsäure 446.
- propionsäure 447.
- Tetrylendicarbonsäure (H 726).
- Thalliumbenzoat 85 (E I 61).
- Thebaol-benzoat (H 143).
- chinonbenzoat (H 161).
- Thioäthylenglykoldibenzoat 287.
- Thiobenzamid 290 (H 424; E I 171).
- Thiobenzamino-essigsäure 291.
- essigsäureäthylester 291.
 - propionsäureäthylester 291.
- Thiobenzhydroxamsäure (H 426).
- Thiobenziminoäthyläther 291 (H 426).
- Thiobenzoessäure 286 (H 419; E I 169).
- Thiobenzoessäure-äthylamid 291.
- äthoxyphenylester (H 423).
 - äthylester 286 (H 420; E I 169).
 - allylamid (H 425).
 - amid 290 (H 424; E I 171).
 - benzoyldithiocarbamidsäuremethylenester (H 423).
 - benzylester 287 (H 422; E I 170).
 - bromnaphthylester (H 422).
 - bromphenylester (H 421).
 - butylester 287 (E I 169).
 - chlornaphthylester (H 422).
 - chlorphenylester (H 421).
 - diäthylamid 291.
 - dibenzoyloxyphenylester (H 423).
 - dibrompropylamid (H 425).
 - dimethylamid 291.
 - dinitrophenylester 287 (H 421).
 - dioxyphenylester (H 423).
 - isoamylamid 291.
 - isoamylester 287 (H 421).
 - isobutylamid 291.
 - isobutylester 287 (E I 169).
 - isopropylester 287.
 - methoxymethylester (E I 170).
 - methoxyphenylester (H 423).
 - methylamid 291 (H 425).
 - methylester 286 (H 420; E I 169).
 - naphthylester 287 (H 422).
 - nitrophenylester 287.
 - phenacylester 289.
 - phenylester 287 (H 421).
 - propylester 287 (H 421; E I 169).
 - tetralylester 287.
 - thioamid (H 426).
 - tolylester 287 (H 421).
 - trichloroxyäthylamid (H 425).
 - triphenylmethylester 287 (H 422; E I 170).
- Thiobenzoyl-benzamidin 291 (E I 171).
- chlorid 290.
 - tolamidin 327, 336.
- Thio-bisbenzamid 214.
- camphersäure (E I 332).
 - carbaminyolphthalamidsäure (H 812).
 - carbonylbisbenzamidoxim (H 308).
 - cuminsäureamid (H 551).
 - diglykolbisnitrobenzoat 264.
 - diglykoldibenzoat 109.
 - hippursäure 291.
 - hydrochinoncarbonsäureäthylester, Benzoat (E I 170).
 - hydrozimtsäureamid 347.
 - hydrozimtsäuredimethylamid 347.
- Thiokohlensäure-diäthylesterbenzoylimid (H 223).
- dimethylesterbenzoylimid (H 223).
- Thiokohlensäuremethylester-äthylesterbenzoylimid (H 223).
- äthylesternitrobenzoylimid (H 382).
 - isoamylesterbenzoylimid (H 223).
 - isobutylesterbenzoylimid (H 223).
 - isopropylesterbenzoylimid (H 223).
- Thiol- s. a. Mercapto-.
- Thiolbenzoessäure 286 (H 419; E I 169).
- Thiolbenzoessäure- s. a. Thiobenzoessäure-.
- Thiolbenzoessäure-äthylester 286 (H 420; E I 169);
- dinitrophenylester 287 (H 421).
 - methylester 286 (H 420; E I 169).
 - nitrophenylester 287.
 - phenylester 287 (H 421).
 - tetralylester 287.
 - tolylester 287 (H 421).
 - tritylester 287 (H 422; E I 170).
- Thio-naphthamid 452, 456 (H 655, 666).
- naphthoesäure 456.
 - naphthoesäureäthylester 456.
 - naphthoesäureamid 452, 456 (H 655, 666).
 - naphthoynaphthamidin 452.
- Thionbenzoessäure 286 (H 419; E I 169).
- Thionbenzoessäure- s. a. Thiobenzoessäure-.
- Thionbenzoessäure-äthylester 286 (H 420).
- benzylester 287.
 - butylester 287.
 - isoamylester 287.
 - isobutylester 287.
 - isopropylester 287.
 - methylester 286 (E I 169).
 - naphthylester 287.
 - phenylester 287.
 - propylester 287.
- Thionhippursäure 291.
- Thiontoluylsäure 336 (H 507; E I 196).
- Thiophthalsäure 607.
- Thiophthalsäure diäthylester (E I 371).
- methylesteräthylester (E I 370, 371).
 - methylesterdinitrophenylester (E I 371).
- Thio-phthalsäure (H 812).
- resorcincarbonsäureäthylester, Benzoat (E I 170).
 - resorcindibenzoat (E I 170).
 - terephthalamidsäure (H 853).
 - terephthalsäureamid (H 853).

- Thiotoluylbenzamidin 327, 336.
 Thiotoluylsäure 336 (H 474, 507;
 E I 189, 196; s. a. H 460).
 Thiotoluylsäure-äthylamid 336.
 — amid 327, 336 (H 474, 507).
 — isoamylamid 336.
 — isobutylamid 336.
 — methylamid 336.
 Thio-toluyltolamidin 327, 337.
 — trimethylenglykoldibenzoat 287.
 — zimtsäure (H 609).
 — zimtsäureamid (H 610).
 Thujadicarbonsäure 530 (H 743; E I 320).
 Thujadicarbonsäure-amid (E I 321).
 — benzylester (E I 321).
 — diäthylester (E I 320).
 — diisoamylester (E I 321).
 — diisobutylester (E I 321).
 — dimethylester 530 (E I 320).
 — dipropylester (E I 321).
 Thujamenthonoximbenzoat (H 287).
 Thujonoximbenzoat (H 288).
 Thujylalkohol, saures Phthalat 593 (E I 359).
 Thujylidenessigsäure 68.
 Thujylidenessigsäure-äthylester 68.
 — chlorid 68.
 Thymochinon-benzoylhydrazon (H 323).
 — benzoyloximbenzoylhydrazon (H 323).
 — bisoximbenzoat 203.
 — hippurylhydrazon (H 246).
 — oximbenzoat 203 (H 293).
 — oximhippurylhydrazon (H 246).
 — oximoximbenzoat 203.
 Thymohydrochinondibenzoat 116.
 Thymoldinitrobenzoat 283.
 Thymomenthol, saurer Phthalsäureester
 (H 800).
 Thymoxynitrobenzoyloxydimethylamino-
 propan (E I 154, 162).
 Thymyl-benzoat 103 (H 123).
 — cinnamat 388 (H 584).
 Tolacyliden-benzamidin (H 284).
 — tolamidin (H 490).
 Talamidin 331 (H 489; E I 194).
 Talamidinsulfonsäure (H 491).
 Talamidjodid (H 465, 477, 488).
 Talamidoxim (H 467, 492).
 Talamidoxim-äthyläther (H 467, 493).
 — benzoat (H 467, 493).
 — carbonsäureäthylester (H 493).
 — dinitrophenyläther (H 493).
 — kohlsäureäthylester (H 493).
 — methyläther (H 493).
 — toluat (H 467).
 Talamidsulfimidthiocarbonsaures Tolamid-
 sulfim (H 493).
 Tolbenzhydroxamsäure (H 491).
 Tolbenzhydroxamsäureäthyläther (H 494).
 Tolenyl-äthoximchlorid (H 494).
 — amidin 331 (H 489; E I 194).
 — amidoxim (H 467, 492).
 — amidrazon (H 495).
 — chloridoximäthyläther (H 494).
 — dioxytetrazotsäure (H 496).
 — hydrazidin (H 495).
 Tolenyl-iminoäthyläther (H 466, 488;
 E I 194).
 — iminomethyläther 330 (H 465, 488).
 — naphthenylhydrazidin (H 661).
 — oxytetrazotsäure (H 497).
 — oxytetrazotsäureäthyläther (H 497).
 — oxytetrazotsäuremethyläther (H 497).
 — ureidoxim (H 492).
 Tolhydroxamsäure (H 477, 491).
 Tolhydroxamsäure-äthyläther (H 491).
 — benzoat (H 491).
 — methyläther (H 491).
 — toluat (H 478, 492).
 Tolimino-äthyläther (H 466, 488; E I 194).
 — methyläther 330 (H 465, 488).
 Tolubenzyl- s. a. Methylbenzyl-, Xyl-yl-
 Tolubenzyl-benzoesäure (H 681).
 — chlormalonsäurediäthylester (H 883).
 — cyanacetamid (H 883).
 — cyanid 349 (H 527, 528, 530; E I 208).
 — essigsäure 358, 359 (H 544, 545; E I 213).
 — malonsäure (H 882).
 Toluchinon-benzoylhydrazon (H 323).
 — dibromidoximbenzoat (H 291).
 — dichloridoximbenzoat (H 291).
 — dioximbenzoat (H 293).
 — hippurylhydrazon (H 246).
 — oximbenzoat (H 293).
 — oximbenzoylhydrazon (H 323).
 — oximhippurylhydrazon (H 246).
 Toluiminoisothioltolamid 327, 337.
 Tolunaphthol 329.
 Tolunitril 319, 325, 330 (H 466, 477, 489;
 E I 188, 191, 194).
 Toluoinbenzoat (H 153).
 Toluol- s. a. Methylbenzol-
 Toluolsulfonyl- s. Tölylsulfon-
 Toluoltricarbonsäure-äthylesterdinitril 713.
 — diäthylesternitril 713.
 — triäthylester 713.
 Toluroflavin (H 465, 487).
 Toluroflavin-anilid (H 488).
 — toluid (H 488).
 Tolursäure (H 465, 477, 487).
 Tolursäurenitril (H 488).
 Toluyil (Bezeichnung) (H 3).
 Toluyil-acetamid (H 487).
 — äpfelsäurediäthylester (H 464, 476, 485).
 — äpfelsäuredimethylester (H 464, 476, 485).
 — aldehydbenzoylhydrazon (H 321).
 — aldehydtoluylylhydrazon (E I 195).
 — alizarin 319.
 — aminoessigsäure (H 465, 477, 487).
 — asparagin 325, 330.
 — benzamid (H 487; E I 188, 194).
 — benzamidin (E I 188, 194).
 — benzhydroximsäureäthyläther (H 485).
 — benzhydroximsäurebenzoat (H 485).
 — bromid 319, 324, 329.
 — chlorid 319, 324, 329 (H 464, 477, 486;
 E I 187, 190, 193).
 — glycin (H 465, 477, 487).
 — hydrazin 331 (H 467, 478, 494; E I 195).
 — hydroxylamin (H 477, 491).
 — naphthoylhydrazin, Diimid (H 661).

- Tolulyoxy-äthylamin (H 464, 486).
 — benzanthron 329.
 — isopropylamin (H 464, 486).
 Tolulylsäure 317, 323, 327 (H 462, 475, 483; E I 186, 190, 192; s. a. H 431).
 Tolulylsäure-äthylamid 330 (H 487).
 — äthylester 318, 324, 328 (H 463, 476, 484; E I 187, 190, 193).
 — amid 319, 329 (H 465, 477, 486; E I 187, 193).
 — amidhydrazon (H 495).
 — amidin s. Tolamidin.
 — amidjodid (H 465, 477, 488).
 — aminoäthylester (H 464, 486).
 — aminopropylester (H 464, 486).
 — amyler (H 463, 476, 484).
 — anhydrid 319, 324, 329 (H 464, 476, 485; E I 187, 190, 193).
 — benzalhydrazid (H 467, 478, 494).
 — benzylester (H 463).
 — bromäthylamid (H 465, 487).
 — bromid 319, 324, 329.
 — bromphenacyl ester 319, 324, 329.
 — brompropylamid (H 465, 487).
 — chloracetaminoäthylester (E I 187, 193).
 — chlorid 319, 324, 329 (H 464, 477, 486; E I 187, 190, 193).
 — chlormethylester (H 463, 476, 485).
 — chlorphenylester 319.
 — chlorpropylamid (H 465, 487).
 — diäthylamid 319, 325, 330.
 — dimethylamid (H 465, 477, 486).
 — hydrazid 331 (H 467, 478, 494; E I 195).
 — imidhydrazid (H 495).
 — isoamyler (E I 193).
 — menthylester (H 463, 476, 484; E I 187, 190, 193).
 — methylamid (H 465, 477, 486).
 — methylbenzalhydrazid (E I 195).
 — methylbenzylester (E I 193).
 — methylester 324, 328 (H 463, 475, 484; E I 187, 190, 193).
 — naphthylester 329.
 — nitril 319, 325, 330 (H 466, 477, 489; E I 188, 191, 194).
 — nitrobenzylester (E I 187, 190, 193).
 — octylester 318, 319, 324, 329.
 — oxyäthylester (E I 187).
 — oxybenzalhydrazid (H 467, 494).
 — oxyethylamid (H 487).
 — phenylester 329 (H 484; E I 187, 193).
 — propylester (E I 190).
 — tolylester 329.
 — ureidoxim (H 492).
 Tolulyl-tolamidin (H 466, 490).
 — tolamidoxim (H 467).
 — tolenylhydrazidin (H 496).
 — tolhydroximsäureäthyläther (H 494).
 — weinsäurediäthylester (H 464, 476, 485).
 Tolylacetaldehyd-benzoylhydrazon (E I 130).
 — nitrobenzoylhydrazon (E I 157).
 Tolyl-acetaminoessigsäure (E I 208).
 — acetonitril 349 (H 527, 528, 530; E I 208).
 — acetursäure (E I 208).
 — acrylsäure 410 (H 617; E I 256).
 Tolyl-äthandicarbonsäure 631.
 — äthylcyanid 359.
 — äthylidenbenzhydrazid (E I 130).
 — äthylidennitrobenzhydrazid (E I 157).
 — allylnitrobenzoat 263.
 — benzoat 98, 99 (H 119, 120; E I 67, 68).
 — benzoessäure (H 677).
 — benzoyloxystyrylsulfon 117.
 — benzoylsulfon (H 421).
 — benzylessigsäure (H 684).
 — bernsteinsäure 631.
 — bromessigsäure (H 530).
 — butancarbonsäure 370 (E I 221; vgl. H 565, 566).
 — butencarbonsäure 418 (E I 263, 264).
 — buttersäure 364, 365 (H 559; E I 217).
 — butylencarbonsäure 418 (E I 263, 264).
 — cinnamat 388 (H 584).
 — crotonsäure 414 (H 624; E I 260).
 — cyanacetylen 439.
 — cyanvinylessigsäure 890 (vgl. H 908).
 — dibenzoylisothioharnstoff (E I 107).
 — dibenzoyloxystyrylsulfon 123.
 — dinitrobenzoat 282.
 — essigsäure 349 (H 527, 528, 530; E I 207, 208).
 — essigsäureäthylester 349 (H 528, 530).
 — essigsäureamid (H 527, 528, 530; E I 208).
 — essigsäurechlorid (E I 208).
 — essigsäuremethylester (H 528).
 — essigsäurenitril 349 (H 527, 528, 530; E I 208).
 — glutaconsäurenitril 890 (vgl. H 908).
 — glutarsäure (H 887).
 — glyoximidbenzoat 204.
 — hydrozimtsäure 477 (H 685).
 — hydrozimtsäureäthylester 777.
 — hydrozimtsäurechlorid 477.
 — isobernsteinsäure (H 882).
 — isobernsteinsäure, Derivate (H 883; E I 385, 386).
 — isobuttersäure (H 560, 561; E I 218).
 — isonitroacetonitril 349, 350 (H 528, 529).
 — isovaleriansäure 370 (H 566).
 — isovaleriansäureäthylester 370.
 — isovaleriansäurechlorid 370.
 — nitroacetonitril 349, 350 (H 528, 529).
 — nitrobenzoat 245, 250, 261.
 Tolyloxyäthyl- s. Kresoxyäthyl-.
 Tolyl-pentencarbonsäure 420.
 — propancarbonsäure 364, 365 (H 559, 560, 561; E I 217, 218).
 — propandicarbonsäure (H 887).
 — propencarbonsäure 414 (H 624; E I 260, 261).
 — propendicarbonsäurenitril (H 908).
 — propiolsäure (H 638).
 — propiolsäureamid 439.
 — propiolsäurenitril 439.
 — propionsäure 358, 359, 360 (H 544, 545, 551; E I 213).
 — propionsäureäthylester 360 (H 545).
 — propionsäureamid 360 (H 545; E I 213).
 — propionsäurechlorid 360.
 — propionsäurenitril 359, 360 (H 551).

- Tolypropylencarbonsäure 414 (H 624; E I 260, 261).
 — propylendicarbonsäurenitril (H 908).
 — sulfonäthylalkohol, Benzoat 109 (H 129).
 — sulfonäthylbenzoat 109 (H 129).
 — thioessigsäuredimethylamid 350.
 — valeriansäure 370 (E I 221; vgl. H 565).
 — valeriansäureäthylester 370.
 — valeriansäurechlorid 370.
 — zimtsäure 489.
 — zimtsäureäthylester 489.
 Triacetondibenzamidin (H 286).
 Triacetoxybenzoyloxy-acetophenon 144.
 — dibenzoanthracen 126.
 — pentacen 126.
 Triäthyl-benzoesäure (H 570).
 — benzolcarbonsäure (H 570).
 — benzoylisothioharnstoff (H 223).
 — benzoyloxyäthylammoniumhydroxyd 151.
 — benzoyloxypropylammoniumhydroxyd 152.
 — bleibenzoat 86.
 — chlorbenzoyloxypropylammoniumhydroxyd 152.
 — cholinbenzoat 151.
 — dibenzoyloxypropylammoniumhydroxyd 155.
 — hydrozimtsäure 372.
 — hydrozimtsäureamid 372.
 — orthobenzoat (H 112).
 — phosphinbenzoylimid 220.
 Triazobenzoesäure s. Azidobenzoesäure.
 Tribenzamid 172 (H 214; E I 104).
 Tribenzhydroxylamin (H 315, 316).
 Tribenzoin 122 (H 140; E I 76).
 Tribenzoyl-aminopropylenglykol 168.
 — aminotrimethylenglykol (E I 99).
 — aurin 125.
 — aurinchlorid 144.
 — auringperoxyd 125.
 — diäthylentriamin 187.
 — diaminodimethylamin (H 209).
 — gallusaldehyd 141.
 — hydrazin (H 326; E I 131).
 — kreatinol 173.
 — mannit 126.
 — methan, Benzoat der Enolform (H 158); Brombenzoat der Enolform (H 352); Naphthoat der Enolform (H 648).
 Tribenzoyloxy-acetophenon (E I 85).
 — anthrachinon (H 161).
 — benzaldehyd 141.
 — benzochinon (H 161).
 — diisoamylisovalerophenon 142.
 — dimethylbenzol s. 123.
 — dimethyldiisopropyltriphenylmethan 125.
 — diphenyläther (H 142).
 — methoxymethylanthracen (E I 78).
 — methylanthracen (E I 77).
 — methylanthrachinon 146 (E I 86).
 — methylbenzol (H 142).
 — naphthalin (H 143).
 — toluol (s. H 142).
 — triphenylcarbinol 125.
 — triphenylchlormethan 124.
 — triphenylmethan (H 143).
 Tribenzoyloxy-triphenylsulfoniumhydroxyd (H 133).
 — xylo 123.
 Tribenzoyl-trimethylen-diamin (E I 118).
 — trisulfimid (H 269).
 Tribrombenzalbuttersäure s. 412.
 Tribrom-benzamid 238 (H 361, 362).
 — benzhydrazid 238.
 — benzoessäure 238 (H 360, 361; E I 147, 148).
 — benzoessäureäthylester (H 362).
 — benzoessäuredimethylamid (H 361).
 — benzoessäuremethylester 238 (H 361, 362; E I 147).
 — benzonitril 238 (H 361).
 — benzoylchlorid (H 361, 362).
 — benzoylhydrazin 238.
 — benzoyloxydiphenyl 106.
 — benzoyloxytoluylaldehyd (H 151).
 — benzoyloxytoluol 98 (E I 68).
 — benzylcyanid 311.
 — benzylidenbuttersäure 412.
 — butylbenzoat 91.
 — butylnitrobenzoat 245, 249, 259.
 — cyclobutancarbonsäure (H 6).
 — cycloheptancarbonsäure (H 13, 14).
 — cyclopentancarbonsäure (H 7).
 — dibenzoyloxynaphthalin (E I 75).
 — dihydrocamphylsäure (H 62).
 — dihydroinfracampholensäure (H 29).
 — dimethylnaphthoesäure (H 669).
 — dinitrobenzoessäure 284.
 — dioxynaphthalin, Dibenzoat (E I 75).
 — diphenylmethancarbonsäure (E I 284).
 — hydratropasäure (H 526).
 — hydrozimtsäure 345 (H 520).
 — hydrozimtsäuremethylester 345, 346 (H 520).
 — kresolbenzoat 115.
 — kresolbenzoat 98 (E I 68).
 — methoxybenzoyloxytoluol 115.
 — methylphenylbenzoat 98 (E I 68).
 — naphthoesäure (H 663).
 — nitrobenzoessäure 278.
 — nitrohydrozimtsäure (E I 205).
 — nitrophenylacrylsäure 406.
 — nitrophenylbutylencarbonsäure (H 622).
 — nitrophenylpropionsäure (E I 205).
 — nitrosobenzoessäure 242.
 — nitrozimtsäure 406.
 Tribromphenyl-acrylsäure 401.
 — benzoat 97 (H 118).
 — butandicarbonsäuredimethylester (H 885).
 — butencarbonsäure 412.
 — essigsäure und Derivate 311.
 — nitrobenzoat 261.
 — propionsäure 345 (H 520).
 Tribrom-phthalsäure (H 822).
 — pyrogalloldimethylätherbenzoat 123.
 — tetrabrombenzoyloxyphenoxydibenzoyloxybenzol (H 142).
 — trimethylcyclopentancarbonsäure (H 29).
 — vinylbenzoessäure (H 611).
 — zimtsäure 401.
 Tricarbonsäuren 702 (H 971; E I 425).
 Trichaulmoogrin 60.

- Trichloracetyl-benzhydrazid (H 324).
 — benzoylhydrazin (H 324).
 Trichloräthyliden-benzamid (H 210; E I 102).
 — benzhydrazid (H 320).
 — bisbenzamid (H 209; E I 102).
 — bisphenacetamid (H 438).
 — chlorbenzylidenhydrazin 219.
 — dibenzoat (E I 79).
 Trichlor-benzoesäure 229, 230 (H 345, 346; E I 141).
 — benzoessäure, Derivate (H 345, 346).
 — benzoltricarbonsäuretrichlorid (E I 430).
 — benzoyloxyäthoxydimethylaminomethyl-
 butan 127.
 — benzoyloxyphenylpropan 102.
 — benzoyloxypropionsäurenitril (H 168).
 — benzoyloxytoluol 99 (s. a. H 121; E I 67).
 — benzoyloxyxylyl 102.
 — brencatechinmethylätherbenzoat (H 131).
 — brombenzoessäure (H 357).
 — bromhydrozimtsäure 344.
 — bromphenylbenzoat 97 (E I 66).
 — bromphenylpropionsäure 344.
 — butylbenzoat 91 (H 113).
 — butylnitrobenzoat 245, 249, 259.
 — carboxyphenyltolyläthan (H 685).
 — dibromphenylbenzoat 97.
 — dimethylbenzoessäure 351.
 — dimethylbenzonitril 351, 353.
 — dinitrobenzoessäure 284.
 — dinitrophenyllessigsäure (H 460).
 — dinitrophenylmalonsäurediäthylester
 (H 855).
 — dinitrotoluylsäure (H 460).
 — guajacolbenzoat (H 131).
 — hydrochinondibenzoat (H 132).
 — hydrozimtsäure 342 (H 515; E I 200).
 — hydrozimtsäurechlorid 342.
 — isophthalsäure (H 838).
 — kresolbenzoat 99 (s. a. H 121; E I 67).
 Trichlormethyl-äthylcarbinolbenzoat 91.
 — benzamid 332.
 — benzoessäure 321, 325, 332.
 — benzoessäureäthylester 321, 332.
 — benzoessäuremethylester 321, 326, 332.
 — benzonitril (H 469).
 — benzoylchlorid 321, 322, 326, 332.
 — benzylcarbinolbenzoat 102.
 — butylcarbinolbenzoat 93.
 — cyclopropanetetracarbonsäuretetraäthyl-
 ester (H 992).
 — isopropylcarbinolbenzoat 92.
 — phenylbenzoat 99 (s. a. H 121; E I 67).
 — propylcarbinolbenzoat 92.
 Trichlor-naphthalindicarbonsäure (H 919).
 — naphthalsäure (H 919).
 — naphthoesäure (H 652).
 — nitrobenzamid (H 405).
 — nitrobenzoessäure 276 (H 405).
 — nitrobenzoessäuredimethylamid (H 405).
 — nitrobenzoessäuremethylanid (H 405).
 — nitrobenzoessäuremethylnitramid (H 405).
 — nitrobenzoylchlorid (H 405).
 — oxyäthylbenzamid (H 209; E I 101).
 — oxyäthylbenzamidin (H 284).
 Trichlor-oxyäthylbenzoylhydrazin (H 320).
 — oxyäthylthiobenzamid (H 425).
 — oxybutylbenzamid (H 210).
 — pentylbenzoat 92.
 — phenylacrylsäure (H 597).
 — phenylbenzoat 96.
 — phenylbuttersäure 355.
 — phenylbuttersäurechlorid 355.
 — phenylnitrobenzoat 261 (H 379).
 — phenylpropionsäure 342 (H 515; E I 200).
 — phthalsäure (H 819).
 — pyrogalloldimethylätherbenzoat 123.
 — resorcindibenzoat (H 132).
 — tolunitril (H 469).
 — toluychlorid (H 808).
 — toluylsäure 321, 325, 332.
 — tolylpropionsäure 360.
 — trimesinsäuretrichlorid (E I 430).
 — vinylbenzoessäure (H 611).
 — vinylphenyldichloressigsäure (H 619).
 — xlenolbenzoat 102.
 — zimtsäure (H 597).
 Tricyan-cyclopropantricarbonsäuretri-
 äthylester 738 (H 1006; E I 441).
 — dibenzyl (H 987).
 — perylen 721.
 Tricyclencarbonsäure (H 86; E I 48).
 Tricyclensäure (H 86; E I 48).
 Tricyclensäure-äthylester 64 (H 86; E I 48).
 — amid 64 (H 87).
 — chlorid 64 (H 86).
 — methylester 64 (E I 48).
 — nitril 64.
 Tricyclo-eksantalsäure und Derivate (H 90).
 — nonandioldibenzoat 112.
 Tridecylbenzamid 167.
 Tridekanaphtensäure 23 (vgl. H 39; E I 21).
 Tridihydrohydnocarbin 26.
 Trifluor-methylbenzoessäure 325 (H 478).
 — methylbenzonitril 320.
 — methylcyclohexylbenzoat 94.
 — toluylsäure 325 (H 478).
 Triisoomylbenzoylammoniumhydroxyd
 (E I 98).
 Trijod-benzoessäure (H 367; E I 150).
 — naphthalindicarbonsäure (H 920).
 — naphthalsäure (H 920).
 — nitrobenzoessäure 278.
 — phenylnitrobenzoat 261.
 Trimellitsäure 712 (H 977; E I 428).
 Trimellitsäure-amid (H 978; E I 429).
 — dimethylester (E I 429).
 — methylester (E I 428; 429).
 — nitril (H 978).
 — trimethylester (E I 429).
 Trimercaptophenol, Tetrabenzoat 288.
 Trimesinsäure 712 (H 978; E I 430).
 Trimesinsäure-methylester (H 979).
 — triäthylester 712 (H 980; E I 430).
 — triazid (E I 430).
 — trichlorid 712.
 — trihydrazid (E I 430).
 — triisoomylester (H 980).
 — trimethylester (H 979; E I 430).
 — trisbenzalhydrazid (E I 430).

Trimethoxybenzoyloxy-acetophenon 144 (E I 85).

— benzol (H 144).

Trimethyl-acetonylammoniumchlorid, Benzoat des Oxims (H 300).

— acetonylphthalamidsäure (E I 364).

— äthylbenzoesäure 370.

— äthylbenzoesäurechlorid 370.

— äthylbenzoesäurenitril 370.

— äthylcyclohexandicarbonsäurediäthylester 547.

— äthyl-dodekahydrophenanthrencarbonsäure 375.

— äthylennitrosit, Benzoat s. Methylnitrosyl-oxypropylketoxim, Benzoat.

— äthyltetradekahydrophenanthren-carbonsäure 71.

— allylbenzoat 94.

— benzamid 360 (H 553, 555).

— benzamidin 200.

— benzaminoamylammoniumhydroxyd (E I 118).

— benzaminoessigsäure (H 555).

— benzoessäure 360, 361 (H 552, 553, 554; E I 214, 215).

— benzolcarbonsäure 360, 361 (H 552, 553, 554; E I 214, 215).

— benzoldicarbonsäure (H 884).

— benzoltricarbonsäuretrinitril (H 983).

— benzonitril 360 (H 553, 555; E I 215).

Trimethylbenzoyl-chlorid 360.

— glycin (H 555).

— oximinopropylammoniumchlorid (H 300).

— oxyäthylammoniumhydroxyd 151 (H 173; E I 90).

— oxybenzylammoniumhydroxyd 128.

— oxyisopropylammoniumhydroxyd 151 (E I 90).

— oxymethylbutylammoniumhydroxyd (H 175).

— oxypropylammoniumhydroxyd 152.

Trimethyl-benzylbenzoesäure (H 688).

— benzylcyclopentancarbonsäure (H 632).

— benzylpropylcyclopentancarbonsäureamid (E I 265).

— bicycloheptancarbonsäure 50, 52 (H 77; E I 40, 41, 42).

— bicycloheptancarbonsäure 66, 67 (H 88; E I 50, 52).

— bicyclohexencarbonsäure (E I 47).

— brenztraubenhydroximsäurechlorid, Benzoat 212.

— brommethylcyclopentancarbonsäure 18 (H 36).

— bromphenyläthylcyclopentancarbonsäure 423 (H 632; E I 264).

— butenylcyclopentandicarbonsäure (H 780).

— butylcyclopentancarbonsäure 23 (E I 21).

Trimethylcarboxybenzaminoäthyl-ammoniumhydroxyd 601.

— ammoniumhydroxyd, Betain 601.

Trimethylcarboxycyclopentylidenessigsäure (H 780).

Trimethylcarboxycyclopentylphenyl-essigsäure (H 911).

— essigsäurediphenylester (H 911).

Trimethyl-chinol, Benzoat (H 150).

— chlorbenzoyloxypropylammoniumhydroxyd 152.

— cyandiphenylmethan (H 688).

— cyclohexadienol, Benzoat (H 150).

— cycloheptancarbonsäure 20.

— cycloheptancarbonsäureamid 20.

— cycloheptatriencarbonsäure 361.

— cycloheptatriencarbonsäureäthylester 361.

— cycloheptatriencarbonsäureamid 361.

— cyclohexancarbonsäure (E I 15).

— cyclohexandiol, Dibenzat (E I 71).

— cyclohexanol, Benzoat (E I 65); saures Phthalat 592.

— cyclohexanpropionsäure (E I 20).

— cyclohexenacrylsäure (H 89).

Trimethylcyclohexencarbonsäure 42, 43 (H 64, 65, 66; E I 35).

Trimethylcyclohexencarbonsäure- s. a. Cyclo-geraniumsäure-.

Trimethylcyclohexencarbonsäure-äthylester (H 66).

— anhydrid (H 65).

— methylester 43 (H 64).

Trimethyl-cyclohexennoximbenzoat (s. H 288).

— cyclohexennoxim, Benzoat (H 288).

— cyclohexenylacrylsäure (H 89).

— cyclohexylpropionsäure (E I 20).

— cyclopentadiencarbonsäure (E I 46).

— cyclopentadiencarbonsäure 63.

Trimethylcyclopentan-bromessigsäureäthylester (H 33; E I 18).

— carbonsäure 15 (H 26, 27, 28; E I 13, 14).

— carbonsäureamid (H 27, 28; E I 14).

— carbonsäurebromessigsäure (H 767).

— carbonsäurebuttersäure (H 768).

— carbonsäureessigsäure 543, 544 (H 765).

— carbonsäureisobersteinsäure 707 (H 975).

— carbonsäuremalonsäuredinitril (H 975).

— carbonsäurephenylessigsäure (H 911).

— carbonsäurepropionsäure 545 (H 768).

— carbonsäurepropionsäuredimethylester 545.

— carbonsäurepropionsäuremethylester 545.

— dicarbonsäure 534, 539, 540 (H 744, 745, 760, 762, 763, 764; E I 324, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339).

— essigsäure 16, 19 (H 33; E I 18).

— isobuttersäure (H 39; E I 20).

Trimethylcyclopenten-bromessigsäureäthylester 44.

— bromessigsäureamid 44.

— bromessigsäuremethylester 44.

— buttersäure (E I 43).

— carbonsäure 40 (H 55, 56, 59, 60; E I 32, 33).

— dicarbonsäure 564 (H 778, 779; E I 344, 345, 346).

- Trimethylcyclopenten-essigsäure 43, 44 (H 69, 71; E I 37).
 — propionsäure (E I 40).
 Trimethylcyclopentenyl-benzylessigsäure (E I 273).
 — buttersäure (E I 43).
 — essigsäure 43, 44 (H 69, 71; E I 37).
 — propionsäure (E I 40).
 — valeriansäure (E I 44).
 Trimethylcyclopentyl-bromessigsäureäthylester (H 33; E I 18).
 — diphenylisobuttersäureamid (E I 303).
 — essigsäure 16, 19 (H 33; E I 18).
 Trimethyl-cyclopentylidenessigsäure (H 73; E I 37).
 — cyclopentylisobuttersäure (H 39; E I 20).
 — diäthylmethylcyclopentancarbonsäure 24 (E I 21).
 — dibenzoyloxypropylammoniumhydroxyd 155 (H 177).
 — dibenzylmethylcyclopentancarbonsäureamid (E I 303).
 — dibromphenyläthylcyclopentancarbonsäure (E I 264).
 — diphenylhexancarbonsäureamid (E I 291).
 — diphenylmethancarbonsäure (H 688).
 Trimethylen-bisbenzoyldithiocarbamat (H 220).
 — bisphthalamidsäure (H 813).
 — carbonsäure 3 (H 4; E I 3).
 Trimethylenglykol, hochmolekularer Phthalsäureester 597.
 Trimethylenglykol-benzoat 110.
 — bisbenzoyloxyphenyläther 112, 113, 114.
 — bisnitrobenzoat 264.
 — dibenzoat 110 (H 129; E I 71).
 — dinitrophenylätherbenzoat 110.
 — nitrobenzoat 264.
 — phenylätherbenzoyloxyphenyläther 112, 114.
 Trimethylen-hydrindon 418.
 — naphthalindicarbonsäure (E I 402).
 — naphthalsäure (E I 402).
 — tetrahydronaphthylessigsäure 446.
 — tetrahydronaphthylessigsäureäthylester 447.
 — tetrahydronaphthylpropionsäure 447.
 — tetrahydronaphthylpropionsäurenitril 447.
 Trimethyl-hydrocinnamoyloxyäthylammoniumhydroxyd 340.
 — hydrozimtsäure (H 567).
 — isophthalsäure (H 884).
 — isopropenylcyclopentancarbonsäure (vgl. H 78).
 — isopropylcyclopentancarbonsäure 22 (H 39; E I 20).
 — isopropylidenecyclopentancarbonsäure (H 78).
 — methoäthenylcyclopentancarbonsäure (H 78).
 — methoäthylcyclopentancarbonsäure 22 (H 39; E I 20).
 — methylcarboxybutyldekahydronaphthalin-carbonsäure 575.
 Trimethyl-methylencyclopentancarbonsäure (H 73).
 — methylencyclopentancarbonsäureäthylester 45.
 — methylencyclopentandicarbonsäure (H 780).
 — nitrobenzamidin 254.
 — nitrobenzoyloxyäthylammoniumhydroxyd 251, 268.
 — pentenol, Benzoat (E I 65).
 Trimethylphenacetoxyläthylammoniumhydroxyd 300.
 — isopropylammoniumhydroxyd (E I 175).
 — propylammoniumhydroxyd (E I 175).
 Trimethylphenäthylcyclopentancarbonsäure (E I 264).
 — carbonsäurechlorid 423.
 — carbonsäuremethylester (E I 264).
 Trimethylphenyl-buttersäure (E I 223).
 — carboxyäthylcyclopenten (E I 273).
 — cyancyclopentan 422.
 Trimethylphenylcyclopentancarbonsäure 422 (H 631, 632).
 — carbonsäureäthylester (H 632).
 — carbonsäurechlorid (H 632).
 — carbonsäureisobutylester (H 632).
 — carbonsäuremethylester (H 632).
 — carbonsäurenitril 422.
 — dicarbonsäure (E I 396).
 Trimethylphenyl-essigsäure 368 (H 563; E I 219).
 — essigsäureäthylester 368.
 — essigsäureamid 368 (H 563; E I 219).
 — essigsäuremethylester (H 563).
 — fulgensäure (H 915).
 — glutarsäure 637.
 — isobuttersäureamid (E I 223).
 — propencarbonsäure (E I 223).
 — propionsäure (E I 222).
 Trimethyl-phthalsäure (H 884).
 — resorcindibenzoat (H 134).
 — styrylcyclopentancarbonsäure 447 (H 646; E I 274).
 — tricyclooctancarbonsäure (E I 53).
 — trimesinsäuretrinitril (H 983).
 — triphenylessigsäure (H 718).
 — triphenylmethancarbonsäure (H 718).
 — vinyldekahydrophenanthrencarbonsäure 433.
 — zimtsäure (E I 264).
 Trinaphthoylhydrazin (E I 275).
 Trinitro-abietinsäure 428.
 — benzoessäure 285 (H 417; E I 167, 168).
 — benzoessäure, Derivate (H 417, 418).
 — benzoldimalonsäuretetraäthylester (H 999).
 — brenzcatechinmethylätherbenzoat 113.
 — cyanstillben 486.
 — diphensäure 662.
 — diphenyldicarbonsäure 662.
 — guajacolbenzoat 113.
 — hydrozimtsäurecarbonsäure 622.
 — isophthalsäure 611.
 — methylbenzoessäure 323, 335.
 — methylbenzoessäureäthylester 335.

Trinitro-methylbenzoesäuremethylester 335.

— methyl-diphenylmethancarbonsäure (H 682).

— naphthalindicarbonsäure (H 918).

— naphthoesäure 456 (H 655).

Trinitrophenyl- s. a. Pikryl-.

Trinitro-phenylbrommalonsäurediäthylester (H 856).

— phenylendimalonsäuretetraäthylester (H 999).

— phenylessigsäure (H 460).

— phenylmalonsäureäthylesternitril 617.

— phenylmalonsäurediäthylester (H 856; E I 379).

— toluylsäure 323, 335 (s. a. H 460).

— triphenylacetnitril 502.

Trioximinophenylpentan, Tribenzoat (H 295).

Trioxohydrinden, Verbindung mit Benzamidin (E I 123).

Trioxybenzoyloxyacetophenon 144.

Triphenyl-acetamid 501 (H 713).

— acethydroxamsäure 501.

— acethydroxamsäureacetat 501.

— acethydroxamsäurebenzoat 501.

— acetnitril 501 (H 714; E I 309).

— acetylchlorid 501 (H 713; E I 309).

— acetylglycin 501.

— acrylsäure (H 718).

— acrylsäureäthylester (E I 312).

— acrylsäureamid (H 719).

— acrylsäuremethylester 507 (H 719).

— acrylsäurenitril 507 (H 719; E I 312).

— äthancarbonsäure 503, 504 (H 715, 716).

— äthandicarbonsäure, Derivate (H 966).

Triphenyläthylen-carbonsäure (H 718).

— carbonsäureäthylester (E I 312).

— carbonsäureamid (H 719).

— carbonsäuremethylester 507 (H 719).

— carbonsäurenitril 507 (H 719; E I 312).

Triphenyl-benzoltricarbonsäure (H 989).

— butadiencarbonsäurenitril (H 720).

— butadiendicarbonsäure 697 (H 968).

— butancarbonsäure (E I 310).

— butancarbonsäurenitril (H 718).

— butandicarbonsäure (H 967).

— buttersäure 506.

— buttersäuremethylester 506.

Triphenylcarbin- s. Triphenylmethyl-, Trityl-.

Triphenyl-chlormethancarbonsäurechlorid (E I 309).

— crotonsäurenitril (H 719).

— cyanäthylen 507 (H 719; E I 312).

— cyanpentandicarbonsäure 720.

— cyanpimelinsäure 720.

— cyanpimelinsäurediäthylester 721.

— cyanpimelinsäuredimethylester 721.

— cyanpropionsäure 696.

— cyclopropanicarbonsäure (E I 312).

— dihydronaphthalincarbonsäure 511.

Triphenylessigsäure 500 (H 712; E I 309).

Triphenylessigsäure-äthylester 500 (H 713).

— amid 501 (H 713).

— anhydrid (E I 309).

— bornylester (E I 309).

— chlorid 501 (H 713; E I 309).

Triphenylessigsäure-fenchylester (E I 309).

— hydrazid 501.

— isoamylester (H 713).

— menthylester (E I 309).

— methylester (H 713).

— nitril 501 (H 714; E I 309).

— phenylester (H 713).

— triphenylmethylester 501 (H 713).

Triphenyl-fulgensäure 697 (H 968).

— glutarsäure (H 966).

— glutarsäureamidnitril (H 967).

— glutarsäurediäthylester (H 966).

— glutarsäuredinitril (H 967).

— hexatriendicarbonsäure (H 970).

— hydrindencarbonsäure 511.

— hydrindencarbonsäuremethylester 511.

— isobernsteinsäure, Derivate (H 966).

— isobuttersäure 506.

Triphenylmethan-carbonsäure 500, 502, 503 (H 712, 714; E I 309).

— dicarbonsäure 695 (H 965, 966; E I 420).

— pentacarbonsäure 737, 738.

— pentacarbonsäurepentamethylester 738.

— tricarbonsäure 720 (E I 433).

— tricarbonsäuretrimethylester 720.

Triphenylmethyl- s. a. Trityl-.

Triphenylmethyl-benzoat 107.

— carbonsäurechlorid (E I 311).

— cyanessigsäure 696 (H 966).

— cyanessigsäureäthylester 696.

— cyanid 501 (H 714; E I 309).

— ferrocyanid 501.

— malonsäure, Derivate (H 966).

Triphenyl-naphthalincarbonsäure 511.

— naphthoesäure 511.

— pentancarbonsäurenitril (H 718).

— pentenylbenzoat (H 128).

— phenylenpropanicarbonsäure 511.

— propancarbonsäure 506.

— propandicarbonsäure (H 966).

— propandiolbisanitrobenzoat 265.

— propencarbonsäure 507.

— propencarbonsäurenitril (vgl. H 719).

— propionamid 504 (H 715).

— propionhydroxamsäure 505.

— propionhydroxamsäurebenzoat 505.

— propionitril 504 (H 715, 716).

— propionsäure 503, 504 (H 715, 716).

— propionsäureäthylester (H 715, 716).

— propionsäurebenzylester 503.

— propionsäuremethylester (H 715).

— propionylchlorid 503, 504.

— propylbenzoat 108.

— propylenicarbonsäure vgl. 507.

— propylenicarbonsäurenitril (H 719).

— thioessigsäureäthylamid 502.

— thioessigsäureallylamid 502.

— valeriansäure (E I 310).

— vinylbenzoat 108 (H 128).

— vinylessigsäure 507.

Tripropyl-benzoyloxypropylammoniumhydr-
oxyd 152.

— chlorbenzoyloxypropylammoniumhydr-
oxyd 152.

- Tripropyldibenzoyloxypropylammoniumhydroxyd 155.
 Trisbenzamino-äthylamin (H 262).
 — allylessigsäure 194.
 — allylessigsäuremethylester 194 (E I 120).
 — buten 190 (H 265).
 — butencarbonsäure 194.
 — butencarbonsäuremethylester 194 (E I 120).
 — butylen 190 (H 265).
 — methylamin (H 208).
 — propan 187 (H 262).
 — triäthylamin (H 262).
 — tripropylamin 187.
 Tris-benzoyloxyäthylamin (H 174).
 — benzoyloxyphenylsulfoniumhydroxyd (H 133).
 — benzylsulfontoluol (H 428).
 — carbomethoxygallusalkohol, Nitrobenzoat 267.
 — dihydrochaulmoogrin 29.
 — dihydrohynocarpin vgl. 26.
 — dioxybenzoylenbenzol, Hexabenzoat (H 163).
 — nitrobenzoylcerebronylsphingosin 252.
 — nitrobenzoylspermidin 253.
 — nitrophenylacetonitril 502.
 Trithioarsenigsäurebenzoesäureanhydrid (H 181).
 Tritolylessigsäure (H 718).
 Trityl- s. a. Triphenylmethyl-.
 Trityl-benzoat 107.
 — cyanessigsäure 696.
 — cyanid 501 (H 714; E I 309).
 — dibenzoylglycerin 122.
 — essigsäure 504 (H 716).
 Truxillamidsäure 687, 688, 690.
 Truxillamidsäure-äthylester 688, 690.
 — methylester 688, 690.
 α -Truxillsäure 686 (H 952; E I 415).
 β -Truxillsäure = β -Truxinsäure.
 γ -Truxillsäure 687 (H 956; E I 416).
 δ -Truxillsäure = δ -Truxinsäure.
 ϵ -Truxillsäure 689 (H 957; E I 416); s. a. ζ -Truxinsäure.
 η -Truxillsäure 690, 890.
 Truxillsäure-acetylamid 688.
 — äthylamid 688.
 — äthylester 689 (H 957).
 — äthylesteramid 688, 690.
 — äthylnitrosamid 688.
 — amid 687, 688, 690.
 — anhydrid, extramolekulares 686 (H 953); polymeres 689.
 — bisdimethylamid 690.
 — diäthylester 687, 689 (H 954, 957).
 — diamid 687, 688, 690 (H 955).
 — dichlorid 687, 689 (H 955, 957; E I 416).
 — diisomylester (H 954).
 — dimethylester 687 (H 954, 956, 957).
 — methylester (H 954, 956).
 — methylesteramid 688, 690.
 Truxinamidsäure 680, 683, 684.
 Truxinamidsäure-äthylester 681.
 — methylester 683.
 Truxinmenthylestersäure 680.
- β -Truxinsäure 679 (H 951; E I 415).
 δ -Truxinsäure 684, 685 (H 952; E I 415).
 ζ -Truxinsäure 681, 683 (E I 415).
 Truxinsäure-äthylamid 681.
 — äthylester 680, 682.
 — äthylesteramid 681.
 — amid 680, 683, 684.
 — benzylidenhydrazid 681.
 — diäthylester 680, 682 (H 952).
 — diamid 681, 684.
 — dichlorid 680, 682, 683, 684 (H 952).
 — dimethylester 680, 682, 684 (H 952).
 — hydrazid 681.
 — isopropylester 680.
 — menthylester 680.
 — methylester 680, 682.
 — methylesteramid 683.
 — methylesterbenzylidenhydrazid 681.
 — methylesterchlorid 682.
 Turmerinsäure (E I 217).
 Tyrosoldibenzoat (E I 74).
- U.
- Umbellularsäure (H 738).
 Undecanaphthenolcinnamat 387.
 Undecandiondioxim, Dibenzoat (vgl. H 291).
 Undecandioxim, Dibenzoat (H 291).
 Undecenylbenzamid (H 205).
 Undecyl-benzamid (H 204).
 — cyclohexylessigsäure 29.
 — cyclohexylmalonsäurediäthylester 553.
 Undecylcyclopentenyl-äthylessigsäure 62.
 — äthylmalonsäurediäthylester 575.
 — essigsäure 61.
 — malonsäurediäthylester 574.
 Undecyl-cyclopentylessigsäure 29.
 — cyclopentylmalonsäurediäthylester 553.
 — cyclopropylmethylessigsäure 28.
 — cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester 552.
 Undekanaphthensäure 21 (H 38; E I 19).
 Uranylbenzoat 86.
 Uvitinsäure (H 864; E I 380).
- V.
- Vacciniin 146.
 Vanillin-benzoat (H 155; E I 83).
 — benzoylhydrazon (H 324).
 — nitrobenzoylhydrazon (H 388).
 Vanillylalkohol, Benzoat (E I 77); Dibenzoat (E I 77).
 Vanillylidendiäcetophenon, Benzoat 143.
 Vanillylisopropylalkoholbenzoat 123.
 Veratrumaldehydbenzoylhydrazon 216.
 Veratrylalkohol, Benzoat (E I 77).
 Veratrylidenbenzhydrazid 216.
 Verbindung $C_6H_5O_2N_2Br$ 441.
 — C_6H_5I (E I 3).
 — $C_6H_5O_2N_2Cl$ (H 895).
 — $(C_6H_5N_2)_2$ (H 195).
 — $C_6H_5O_2$ 599.
 — C_6H_5N 198.

Verbindung $C_7H_5O_2$ 599.

- $C_7H_{12}O_2$ (H 12).
- $C_7H_{12}O_5$ (H 60).
- $(C_7H_4O_2N_2)_x$ (H 411, 414).
- $C_7H_5O_2N$ 197.
- $C_7H_5O_2N$ (H 318).
- $C_7H_5NS_2$ (H 426).
- C_8H_9 (H 83).
- $(C_8H_4O_3)_x$ (H 833, 842).
- $C_8H_{10}O_2$ (H 82).
- $C_8H_{11}Br$ (H 84).
- $C_8H_{12}O$ 529.
- $C_8H_{12}O_2$ (H 50; E I 28).
- $C_8H_{12}O_3$ (H 45).
- $C_8H_{12}Br_2$ (H 84).
- $C_8H_{14}O_2$ (H 22; E I 10).
- $C_8H_{14}O_3$ (E I 31).
- $C_8H_4OCl_4$ 321, 600 (H 808).
- $(C_8H_5O_2N)_x$ (E I 131).
- $(C_8H_6ON_2)_x$ (H 195).
- $C_8H_6ON_3$ (H 497).
- $C_8H_{10}ON_2$ (H 481).
- $C_8H_{11}O_3P$ (H 433).
- $C_8H_{13}OBr_3$ (H 84).
- $C_8H_6O_2ClH$ (H 454).
- $C_8H_4O_2NCl$ 252.
- $C_8H_{11}O_6NS$ (H 229).
- C_8H_6ONSP (H 219).
- $(C_8H_5N_2)_x$ (H 854).
- $C_8H_8O_8$ (H 728).
- $C_8H_{12}O_3$ (H 65; E I 321).
- $C_8H_{14}O_2$ 528 (H 51).
- $C_8H_{14}O_4$ (E I 321).
- $C_8H_{16}O_2$ (H 39; E I 14).
- $C_8H_{16}O_3$ (H 60; E I 34).
- $C_8H_{18}O_2$ (H 39).
- $C_8H_8NCl_2$ (H 229).
- $C_8H_7O_4N$ 402.
- $C_8H_8ON_2$ (H 636, 860).
- $C_8H_8O_2N_2$ (E I 183, 184).
- $C_8H_8ON_3$ (H 860).
- $C_8H_5O_2N$ (E I 182).
- $C_8H_{14}O_6N_2$ (E I 344).
- $C_8H_8ONCl_2$ (H 229).
- C_8H_8ONCl (H 229).
- $(C_{10}H_{10})_x$ (H 641).
- $(C_{10}H_8O_2)_x$ (E I 268).
- $C_{10}H_{10}O_3$ 577 (H 788).
- $C_{10}H_{12}O_5$ 565.
- $C_{10}H_{13}N$ (H 811).
- $C_{10}H_{14}O_2$ 64 (H 85, 86, 87; E I 49).
- $C_{10}H_{14}O_3$ (E I 42).
- $C_{10}H_{14}O_4$ 513 (H 779; E I 347).
- $C_{10}H_{14}O_6$ (H 33).
- $C_{10}H_{16}O_2$ 20 (H 63, 75).
- $C_{10}H_{16}O_2$, Äthylester (H 63; E I 34).
- $C_{10}H_{16}O_4$ (H 765).
- $C_{10}H_{16}O_5$ 20.
- $C_{10}H_{16}O_6$ (E I 344).
- $C_{10}H_{18}O_2$ (E I 322).
- $C_{10}H_7O_2N$ 642.
- $C_{10}H_7O_4N$ 438.
- $C_{10}H_8O_2N$ 640.
- $C_{10}H_8O_5N$ 252.
- $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (E I 184).

Verbindung $C_{10}H_{12}O_4Br_4$ (H 788).

- $C_{10}H_{13}OBr$ (H 75).
- $C_{10}H_{13}O_2N$ 565.
- $C_{10}H_{15}OBr$ (E I 39).
- $C_{10}H_{15}O_2Cl$ 19.
- $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (H 757).
- $C_{10}H_{17}O_2N_3$ 528.
- $C_{10}H_{17}O_4Br$ (H 68).
- $C_{10}H_{18}O_3N_2$ (H 758).
- $C_{10}H_{21}ON$ 64.
- $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ (E I 106).
- $C_{11}H_{10}O_5$ (E I 414).
- $C_{11}H_{12}O_2$ (H 621).
- $C_{11}H_{12}O_3$ 577, 578 (H 788, 789).
- $C_{11}H_{16}O_2$ 67 (H 89).
- $C_{11}H_{16}O_4$ 65.
- $C_{11}H_{18}O_2$ (H 75).
- $C_{11}H_9O_4N$ 438.
- $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (H 231).
- $C_{11}H_{11}O_2Br$ (H 622).
- $C_{11}H_{11}O_4Cl$ (E I 237).
- $C_{11}H_{12}O_6P_2$ (E I 229).
- $C_{11}H_{13}O_3N_3$ 185.
- $C_{11}H_{15}O_5N_3$ 565.
- $C_{11}H_{16}O_2Br_2$ (E I 48).
- $C_{11}H_{17}ON$ 537.
- $C_{11}H_{19}O_5N$ (H 58).
- $C_{11}H_{16}ONBr$ 537.
- $C_{12}H_8O_6$ (H 798).
- $(C_{12}H_{12}O_3)_x$ 624.
- $C_{12}H_{15}N_3$ 4.
- $C_{12}H_{16}O_4$ (E I 53).
- $C_{12}H_{18}O_2$ 68, 532 (H 89).
- $C_{12}H_{18}O_4$ (E I 348).
- $C_{12}H_{18}O_5$ 69.
- $C_{12}H_{18}O_6$ 707 (E I 427).
- $C_{12}H_{19}N$ 54.
- $C_{12}H_{20}O_2$ 54 (H 63, 78, 79; E I 34).
- $C_{12}H_{20}O_4$ 570.
- $C_{12}H_{22}O_2$ (E I 20).
- $C_{12}H_7O_3N$ (E I 279).
- $C_{12}H_{14}ON_4$ 4.
- $C_{12}H_{16}OBr$ 45.
- $(C_{13}H_{10})_x$ (H 794).
- $C_{13}H_{14}O_2$ 459.
- $C_{13}H_{14}O_8$ (H 995).
- $C_{13}H_{16}O_2$ 459.
- $C_{13}H_{22}O_4$ (E I 341).
- $C_{13}H_{11}O_3N$ (H 118).
- $C_{13}H_{11}O_5N$ (H 234).
- $C_{13}H_{18}O_2N_2$ (H 283).
- $C_{13}H_{18}O_3N$ (E I 51).
- $C_{13}H_{22}O_7N_4$ (E I 396).
- $C_{14}H_{12}O_6$ 401.
- $C_{14}H_{22}O_2$ 69.
- $C_{14}H_{22}O_4$ (E I 348).
- $C_{14}H_{24}O_2$ (H 79).
- $C_{14}H_9O_4I_3$ (H 365).
- $C_{14}H_{10}O_3N_2$ (H 609).
- $C_{14}H_{10}O_4S$ 233.
- $C_{14}H_{10}O_4S_2$ (H 180; E I 94).
- $C_{14}H_{15}O_4N$ (H 201).
- $C_{14}H_{16}O_2N_4$ 33.
- $C_{14}H_{16}O_3N_2$ 602.
- $C_{14}H_{17}O_2N_3$ (H 272).

Verbindung $C_{16}H_{21}O_6N_3$ (E I 161).

- $C_{16}H_{23}ON$ 69.
- $C_{16}H_{21}ON$ 54.
- $C_{16}H_8O_4Br_2S_2$ (E I 142).
- $C_{16}H_8O_5N_3S_2$ (E I 151, 153, 158).
- $C_{16}H_{10}O_4IAg$ 80 (H 99).
- $C_{16}H_{11}O_6ClS$ 162.
- $C_{16}H_{15}O_5N_3Cl$ (H 330).
- $C_{16}H_{20}ONCl$ (H 450).
- $C_{15}H_9O_2$ (H 929).
- $(C_{15}H_{10}O)_x$ (H 154).
- $(C_{15}H_{10}O_2)_x$ (E I 303, 304).
- $C_{15}H_{12}O_4$ (E I 227).
- $C_{15}H_{16}O_4$ 391.
- $C_{15}H_{16}O_6$ 718.
- $C_{15}H_9O_5N_3$ (H 679).
- $C_{15}H_{11}ON$ 304.
- $C_{15}H_{12}O_2Br_2$ (H 348).
- $C_{15}H_{17}O_2Br$ (H 646).
- $C_{15}H_{17}O_2N_3$ (H 856).
- $C_{15}H_{25}O_2N$ 69.
- $C_{15}H_{20}ON_2S_2$ (H 166).
- $C_{15}H_{16}$ 478.
- $(C_{16}H_6O_6)_x$ (E I 438).
- $C_{16}H_8O_4$ 482 (H 986).
- $C_{16}H_{10}O_4$ 668.
- $C_{16}H_{12}O$ 162.
- $(C_{16}H_{12}O_3)_x$ (E I 407).
- $C_{16}H_{12}O_4$ (H 947).
- $C_{16}H_{14}O_4$ (E I 350).
- $C_{16}H_{16}O_2$ (E I 291).
- $(C_{16}H_{16}O_7)_x$ (E I 438).
- $C_{16}H_{18}N_2$ (H 280).
- $C_{16}H_{22}O$ 528.
- $C_{16}H_{28}O_3$ 570.
- $C_{16}H_9O_2Cl$ 677.
- $C_{16}H_{14}O_3N_2$ 313.
- $C_{16}H_{14}O_4S_2$ (H 436; 464, 476, 486).
- $C_{16}H_{17}O_5N_2$ 430.
- $C_{16}H_{21}O_4N$ (H 227).
- $C_{16}H_{17}O_2N_4Cl$ (H 496).
- $C_{17}H_{12}O$ 504.
- $C_{17}H_{14}O_2$ 491 (E I 307).
- $C_{17}H_{27}N_3$ (H 758).
- $C_{17}H_{30}O_4$ (H 769).
- $C_{17}H_{18}ON_3$ 483.
- $C_{17}H_{13}O_5N$ (H 190).
- $C_{17}H_{19}O_4N_3$ (H 292).
- $C_{17}H_{23}ON$ 543.
- $C_{17}H_{23}O_3N_3$ 95.
- $C_{17}H_{23}O_5N_5$ (H 238).
- $C_{17}H_{18}O_6NCl_2P$ 168.
- $C_{18}H_{12}O$ 498.
- $C_{18}H_{14}O_5$ (H 950).
- $C_{18}H_{14}N_2$ 640.
- $C_{18}H_{16}O$ 734.
- $C_{18}H_{16}O_2$ (H 601).
- $C_{18}H_{16}O_6$ (E I 350).
- $C_{18}H_{28}O_2$ (H 571).
- $C_{18}H_{28}O_4$ (H 84).
- $C_{18}H_{34}O_2$ 571.
- $C_{18}H_{14}ON_2$ 130.
- $C_{18}H_{14}O_4N_2$ 176 (H 230, 291).
- $C_{18}H_{15}OBr$ 734.
- $C_{18}H_{16}O_2Br_2$ (H 701).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_5N_2$ (H 231).

- $C_{18}H_{18}O_2N_2$ 624.
- $C_{18}H_{18}O_6N_4$ 254.
- $C_{18}H_{21}O_3N$ (E I 52).
- $C_{18}H_{24}O_6N_2$ (H 227).
- $C_{18}H_{28}$ 435.
- $C_{18}H_{15}N_3$ 640.
- $C_{18}H_{22}O_2$ 373.
- $C_{18}H_{16}O_5N_6$ (E I 167).
- $C_{18}H_{26}O_6N_2$ 430.
- $C_{18}H_{29}O_2N$ 430.
- $C_{18}H_{32}ON_4$ (H 758).
- $C_{20}H_{16}N_4$ (H 854).
- $(C_{20}H_{24}O_6)_x$ 564.
- $C_{20}H_{26}O$ 401.
- $C_{20}H_{28}O_4$ 428.
- $C_{20}H_{30}O_2$ 435.
- $C_{20}H_{32}O_2$ 374.
- $C_{20}H_{14}ON_2$ (H 808).
- $C_{20}H_{14}O_2S_2$ 608 (H 809).
- $C_{20}H_{14}O_3N_2$ (H 444).
- $C_{20}H_{14}O_6S_2$ (H 809).
- $C_{20}H_{16}ON$ 602.
- $C_{20}H_{28}O_6N_2$ 430.
- $C_{20}H_{14}ON_4Cl_4$ (H 209).
- $C_{21}H_{12}O_5$ 600.
- $C_{21}H_{16}O_2$ 467.
- $C_{21}H_{18}O_3$ 467.
- $C_{21}H_{34}O_2$ (H 571, 572).
- $C_{21}H_{15}O_5N$ (H 153; E I 82).
- $C_{21}H_{17}ON_3$ (H 445).
- $C_{21}H_{17}O_4Cl$ (H 581).
- $C_{21}H_{17}N_3S_2$ (H 425; E I 171).
- $C_{21}H_{18}ON_4$ (H 445).
- $C_{21}H_{22}O_8N_{12}$ (H 244).
- $C_{21}H_{30}O_6N_2$ 430.
- $C_{21}H_{19}O_3N_6P$ (H 328).
- $C_{22}H_{16}O_5$ 624.
- $C_{22}H_{20}O_2$ (H 717).
- $C_{22}H_{20}N_4$ (H 854).
- $C_{22}H_{14}O_5N_4$ (H 679).
- $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (H 656).
- $C_{22}H_{16}O_6Cl_2$ (H 159).
- $C_{22}H_{16}O_7Cl_2$ (H 158).
- $C_{22}H_{17}O_7N_5$ (H 897).
- $C_{22}H_{16}O_6S_2$ (H 809).
- $C_{22}H_{19}O_3N_3$ (H 894).
- $C_{22}H_{26}N_4S_2$ 290.
- $C_{22}H_{26}O_2N_2$ 392.
- $C_{22}H_{26}O_3N_4$ 199.
- $C_{22}H_{16}O_2BrMg$ (H 715).
- $C_{23}H_{16}O_4Br_2$ (H 143).
- $C_{23}H_{21}O_3N_3$ (H 894).
- $C_{23}H_{24}O_7N_2$ (E I 259).
- $C_{24}H_{24}O_6$ 623, 624.
- $C_{24}H_{28}O$ 69.
- $C_{24}H_{20}O_2N_3$ (H 951, 956).
- $C_{24}H_{20}O_2N_4$ 439.
- $C_{24}H_{20}O_7Cl_2$ (H 159).
- $C_{24}H_{25}O_2N_2$ (H 283).
- $(C_{24}H_{24}O_4Br_2)_x$ (E I 230).
- $C_{24}H_{27}NS_2$ (H 461).
- $C_{24}H_{21}O_4N$ 640.
- $C_{25}H_{20}O_6$ (H 635).
- $C_{25}H_{46}O_2$ (H 81).

Verbindung $C_{26}H_{16}O_8$ (H 954).

- $C_{26}H_{16}O_8$ (E I 314).
- $C_{26}H_{22}O_5$ (H 949).
- $C_{26}H_{16}ON_8$ (E I 166).
- $C_{26}H_{17}O_2Br$ (E I 314).
- $C_{26}H_{21}O_3N$ 386 (H 583).
- $C_{26}H_{21}O_2N_4$ 734.
- $C_{26}H_{25}O_4N$ 720 (H 583).
- $C_{27}H_{18}O_3$ (H 109).
- $C_{28}H_{16}O_2$, Bisbrombenzoat (E I 144).
- $C_{28}H_{16}N_2Cl_4$ (E I 423).
- $C_{28}H_{16}O_2S_2$ (H 809).
- $C_{28}H_{20}O_7N_9$ (H 444).
- $C_{28}H_{21}O_3N$ (H 280).
- $C_{28}H_{25}O_3N$ (H 583).
- $C_{28}H_{29}O_4N$ (E I 229).
- $C_{28}H_{42}O_{12}N_{16}$ (H 244).
- $C_{30}H_{48}$ 104.
- $C_{30}H_{16}O_8$ (H 998).
- $C_{30}H_{48}O_{16}$ (E I 445).
- $C_{30}H_{46}Br_2$ 104.
- $C_{30}H_{56}O_2$ (H 40).
- $C_{30}H_{24}O_5N_4$ (H 233).
- $C_{32}H_{16}O_7$ (E I 440).
- $C_{32}H_{27}ON_3$ (H 445).
- $C_{32}H_{34}O_4N_9$ (E I 398).
- $C_{32}H_{28}O_2N_2S_4$ (H 225).
- $C_{32}H_{34}O_6N_8$ (H 244).
- $C_{36}H_{66}O_2$ (H 40).
- $C_{36}H_{21}O_2N$ (E I 397).
- $(C_{36}H_{30}O_7)_3$ 686 (H 953).
- $C_{36}H_{26}O_6N_4$ (231).
- $C_{36}H_{26}O_{10}N_8$ (H 299).
- $C_{36}H_{24}O_6N_4Br_2$ (H 231).
- $C_{40}H_{22}O_7$ (H 998).
- $C_{40}H_{24}O_8$ (H 998).
- $C_{42}H_{22}O_4Br_2$ (E I 144).
- $C_{47}H_{40}O_4$ 702.
- $C_{50}H_{26}O_6$ (H 998).
- $C_{50}H_{26}O_7$ (H 998).
- $C_{56}H_{40}O_4N_6$ 700.
- $C_{57}H_{58}O_{12}N_{16}$ (H 244).
- Vetivensäure 373 (E I 224).
- Vetivensäure-äthylester 373.
- methylester (E I 224).
- Vinaconsäure 512 (H 721).
- Vinyl-allylcarbinol, saures Phthalat 592.
- benzoat (E I 65).
- benzoessäure (H 611).
- benzolcarbonsäure (H 611).
- chlorphenylcarbinolnitrobenzoat 262.
- guajacolbenzoat 116.
- phenylcarbinolbenzoat 103.
- phenylcarbinolnitrobenzoat 262.
- phenylessigsäure 409.
- tolylcarbinolnitrobenzoat 263.

W.

- Weinsäurebisbenzhydrazid (E I 134).
- Wismutbenzoat 86 (H 108; E I 61).

X.

- Xanthophyllbisnitrobenzoat vgl. 265.
- Xanthophyllidibenzoat vgl. 120.

Xenyl- s. a. Diphenyl-.

- Xenylbenzoat 106 (H 126).
- Xenylmethylbenzoessäure (H 715; E I 309).
- Xylenylbenzoat 102 (H 122).
- Xylidinsäure (H 863).
- Xylochinol-äthylätherbenzoylimid (H 212).
- benzoat (H 150).
- Xylohydrochinondibenzoat (H 133).
- Xylolphthalin 507.
- Xylorcindibenzoat (H 133).
- Xyl- s. a. Dimethylphenyl-, Methylbenzyl-.
- Xyl- benzoessäure (H 681).
- buttersäure 371 (H 567).
- chlormalonsäurediäthylester (H 883).
- cyanacetamid (H 883).
- cyanid 349 (H 527, 528, 530; E I 208).
- Xylen-bisbrommalonsäuretetraäthylester (H 1001).
- bischlormalonsäure (H 1001).
- bischlormalonsäuretetraäthylester (H 1000).
- bisdimethyllessigsäure (E I 388).
- bismethylmalonsäure (H 1001).
- dicyanid 623, 624 (H 874, 875; E I 383, 384).
- diessigsäure 634 (H 887, 888).
- diessigsäurediäthylester 634 (H 888).
- diessigsäuredimethylester (H 888).
- diisobornsteinsäure (H 1001).
- dimalonsäure (H 1001).
- dimalonsäuretetraäthylester (H 1000, 1001).
- dipropionsäure (H 890).
- glykolbenzoat (H 134).
- Xylessigsäure 358, 359 (H 544, 545; E I 213).
- Xyliden- s. a. Methylbenzal-.
- Xylmalonsäure (H 882).
- Xylmalonsäure-äthylester (H 883).
- äthylesteramid (H 883).
- äthylestermethylanid (H 883).
- amidnitril (H 883).
- bisbenzalhydrazid (E I 385).
- bisdiphenylmethylenhydrazid (E I 386).
- bisisopropylidenhydrazid (E I 385).
- bisoxybenzalhydrazid (E I 386).
- diäthylester 631 (H 883; E I 385).
- diazid (E I 386).
- dihydrazid (E I 385).
- dimethylester (H 883).
- Xylpropionsäure-amid 442.
- nitril 442.
- Xylsäure s. Dimethylbenzoessäure.

Y.

- Ytterbiumbenzoat (H 108).
- Yttriumbenzoat (E I 61).

Z.

- Zebromal (E I 202).
- Zetruxinsäure 681, 683 (E I 415).
- Zimtaldehyd-benzoylhydrazon 215 (H 321).
- chlorbenzoylhydrazon (H 339).
- hippurylhydrazon (H 246).
- hydrat, Dibenzoat (E I 80).
- nitrohippurylhydrazon (E I 155).

- Zimtaldoximbenzoat 202 (H 290).
 Zimthydroxamsäure 392 (H 589).
 Zimthydroxamsäure-acetat (H 589).
 — benzoat 392 (H 589).
 — carbonsäureamid 638.
 — chlorid 392.
 — cinnamat 392 (H 590).
 Zimthydroximsäurechlorid 392.
 Zimtsäure 377, 393 (H 572, 573, 591; E I 224, 235).
 Zimtsäure-äthylamid (H 587).
 — äthylester 385 (H 581; E I 228).
 — äthylester, polymerer 386 (E I 229).
 — äthylesterhydrosulfonsäure (H 583).
 — allylamid (H 588).
 — allylester 387 (E I 230).
 — allylester, polymere (E I 230).
 — amid 391 (H 587; E I 233).
 — amidjodid 391 (H 589).
 Zimtsäureamidoxim (H 590; E I 234).
 Zimtsäureamidoxim-äthyläther (H 590).
 — benzoat (H 590).
 — carbonsäureäthylester (H 590).
 — kohlensäureäthylester (H 590).
 — methyläther (H 590).
 Zimtsäure-amylester (H 583).
 — anhydrid 390 (H 586; E I 232).
 — azid 393 (H 591).
 — benzalhydrazid (H 591).
 — benzoylhydrazid (E I 235).
 — benzylester 388 (H 584; E I 231).
 — bisdimethylaminomethyläthylcarbinester (H 586).
 — bornylester (H 584; E I 230).
 — bromäthylamid (H 588).
 — bromid 391 (E I 233).
 — bromphenacylester 390.
 — bromphenylester 388.
 — brompropylamid (H 588).
 — butylester 387.
 — carbonsäure 641, 642 (H 898; E I 390, 391).
 — carbonsäure, Derivate 642 (H 898; E I 390).
 — carvacrylester 388.
 — chloracetaminoäthylester (E I 232).
 — chloräthylester (E I 229).
 — chloramid (E I 234).
 — chlorbenzylester 389.
 — chlorid 390 (H 587; E I 233).
 — chloridoximäthyläther (H 590).
 — chlormethylphenylester (H 584).
 — chloroxypropylester (E I 231).
 — chlorphenylester 388.
 — cinnamylester 388 (H 585).
 — citronellylester 387.
 — cyclohexylester 387.
 — diäthylamid 391 (H 588).
 — diäthylaminoäthylester 390 (H 586).
 — diäthylaminopropylester 390.
 Zimtsäuredibromid 344 (H 517, 518; E I 202).
 Zimtsäuredibromid-äthylester 345 (H 519; E I 202).
 — amid 345 (H 519).
 — bornylester 345 (E I 202).
 — carbonsäure (H 873).
 — menthylester 345 (H 519).
 — methylester 344 (H 517, 518; E I 202).
 Zimtsäure-dibromphenylpropylester (H 584).
 — dibrompropylester (E I 229).
 — dichlorid 342 (H 513, 514; E I 200).
 — dichlorid, Derivate (H 514; E I 200).
 — dimethylamid (H 587; E I 233).
 — dimethylaminotrimethylcarbinester (H 586; E I 232).
 — dimethylphenylester (E I 231).
 — dinitrür (H 580).
 — hydrazid (H 591).
 — hydrazid, Acetessigesterderivat (E I 235).
 — iminoäthyläther 391.
 — isoamylester 387 (E I 229).
 — isobutylester 387 (H 583).
 — isopropylester 387.
 — isopropylidenhydrazid (E I 235).
 — kresylester 388 (H 584).
 — menthylester 387 (H 583; E I 230).
 — methoxyallylphenylester (H 586; E I 231).
 — methylamid 391 (H 587; E I 233).
 — methyl dimethylaminomethyläthylcarbinester (H 586).
 — methyl dimethylaminomethylisoamylcarbinester (H 587; E I 233).
 — methyl dimethylaminomethylisobutylcarbinester (H 586).
 — methylester 384 (H 581; E I 227).
 — methylester, polymerer 385 (E I 228).
 — methylisopropylphenylester 388 (H 584).
 — myrtenylester (E I 230).
 — naphthylester 389 (H 585).
 Zimtsäurenitril 392 (H 589; E I 234).
 Zimtsäurenitril-carbonsäure 642.
 — carbonsäureamid 642.
 — carbonsäurechlorid (E I 390).
 Zimtsäure-nitrobenzylester (E I 231).
 — nitrophenylester 388.
 — oxyäthylester (E I 231).
 — phenacylester (E I 232).
 — phenylester 387 (H 584; E I 230).
 — phenylpropylester 388 (H 584).
 — propylester 387 (H 583).
 — tetralylester 388.
 — thymylester 388 (H 584).
 — tolylester 388 (H 584).
 — trijodmethylphenylester (H 584).
 — ureidoxim (H 590).
 Zingeronbenzoat (E I 84).
 Zinkbenzoat 85 (H 108).
 Zinnbenzoat (H 108).
 Zirkonbenzoat 86 (H 108; E I 61).

Nachträge und Berichtigungen.

Hauptwerk Band 1.

Seite 527 Zeile 23—25 v. o. Der Passus „Verwendung... B. 28 Ref., 827.“ ist nach S. 528 Zeile 5 v. u. in den Artikel Pentaerythrit-tetranitrat zu verschieben.

Ergänzungswerk II Band 1.

Seite 42 Zeile 12—13 v. o. streiche „; des binären Systems mit Tetryl (N-Nitro-N-methyl-2,4,6-trinitro-anilin): JEFREEMOW, TICHOMIROWA, C. 1929 I, 745“.

„ 104 „ 21 v. u. statt „4-Oximino-3-anilino-2-methyl-butan“ lies „3-Oximino-2-anilino-2-methyl-butan“.

„ 124 „ 11 v. u. statt „linksdrehenden“ lies „rechtsdrehenden“.

„ 481 „ 6 v. o. statt „Am. Soc. 42, 861“ lies „Am. Soc. 49, 861“.

„ 833 „ 10 v. u. statt „Cyclohexylamin“ lies „Dicyclohexylamin“.

Ergänzungswerk II Band 3/4.

Seite 185 Zeile 14 v. u. nach „Alkohol“ füge zu „und anschließenden Verestern mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester“.

„ 306 „ 1—2 v. u. Digitalonsäure ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] als 3-Methyl-d-fuconsäure

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{OH} & \text{O} & \text{CH}_3 & \text{H} \\ & & | & | & | & | & | \\ \text{CH}_3 & \cdot & \dot{\text{C}} & - & \dot{\text{C}} & - & \dot{\text{C}} & - & \dot{\text{C}} & - & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

OH H H OH

erkannt worden (vgl. O. TH. SCHMIDT, MAYER, DISTELMAIER, *Naturwiss.* 31 [1943], 247; A. 555 [1944], 26; SCH., WERNICKE, A. 556 [1944], 179; REBER, REICHSTEIN, *Helv.* 29 [1946], 343).

„ 575 „ 18 v. u. statt „Dimethylcarbamidsäure-S-carboxymethylester“ lies „Dimethylthiocarbamidsäure-S-carboxymethylester“.

„ 844 „ 10 v. u. streiche „ $[\alpha]_D^{20}$: +16,5° (Wasser; p = 4,6) (B., Z.)“.

„ 902 „ 28—31 v. o. streiche den Satz „Durch Umsetzung... C. 1927 I, 1463)“.

„ 911 „ 9 v. o. nach „C. 1926 II, 1129)“ schalte ein „Entsteht auch bei analoger Umsetzung von Succinaldehydsäure-äthylester und nachfolgender Verseifung (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, 65; C. 1927 I, 1463)“.

„ 1093, 2. Spalte ersetze Zeile 2—3 v. o. durch „chlorid 573.“

Ergänzungswerk II Band 5.

Seite 105 Zeile 12 v. o. statt „(0,8 mm)“ lies „(1/8 mm)“.

„ 130, 6. Spalte der Tabelle. Das Eutektikum des Systems mit p-Toluidin enthält nicht 23,4, sondern 79,8 Mol-% Benzol.

„ 141 Zeile 32 v. o. statt „S. 7, 23, 63“ lies „S. 7, 23, 33“.

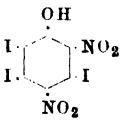
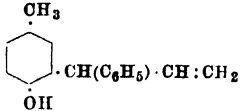
„ 239 „ 19 v. o. statt „2,4-Dibrom-3-amino-toluol“ lies „4,6-Dibrom-3-amino-toluol“.

„ 440 „ 6 v. u. statt „Bl. [4] 41, 1941“ lies „Bl. [4] 41, 1491“.

„ 568 „ 13 v. u. statt „Wasser und Phenylsenföl“ lies „Phenylsenföl und Wasser“.

„ 710 „ 11—12 v. o. statt „9,12-Dibenzyliden-diphensuccindandiol-(9.12)“ lies „9,12-Dibenzyl-diphensuccindandiol-(9.12)“.

Ergänzungswerk II Band 6.

- Seite 75 Zeile 24—23 v. u. statt „einem Gemisch der Hydrochloride von cis- und trans-9-Amino-dekalin“ lies „dem Hydrochlorid des trans-9-Amino-dekalins“.
- „ 75 „ 22 v. u. statt „ $\Delta^{(0)}$ -Oktalin“ lies „überwiegenden Mengen Δ^9 -Oktalin und wenig $\Delta^{(0)}$ -Oktalin“.
- „ 107 „ 14 v. o. statt „Bl. [4] 29, 478; C. r. 117, 959“ lies „Bl. [4] 39, 478; C. r. 177, 959“.
- „ 239 „ 11 v. o. statt „2.x.x-Trijod-3-nitro-phenol“ lies „x-Trijod-2 (oder 4)-nitro-phenol(?)“.
- „ 239 „ 12 v. o. statt „4-Nitro-salicylsäure oder nicht näher beschriebener 6-Nitro-salicylsäure“ lies „3-Nitro-salicylsäure oder 5-Nitro-salicylsäure“.
- „ 253 „ 7 v. o. Formel VI ist durch die nebenstehende zu ersetzen.
- 
- „ 253 „ 9 v. o. statt „2,4,6-Trijod-3,5-dinitro-phenol“ lies „3,5,6-Trijod-2,4-dinitro-phenol“.
- „ 253 „ 10 v. o. statt „4,6-Dinitro-salicylsäure“ lies „3,5-Dinitro-salicylsäure“.
- „ 320 „ 16—14 v. u. streiche den Passus „Neben 4-Brom-phenylselencyanid... (CH., P., H.).“
- „ 320 „ 12 v. u. statt „4,4'-Dibrom-diphenylselenid“ lies „4,4'-Dibrom-diphenyl-diselenid“.
- „ 525 „ 5 v. o. statt „Methanethol“ lies „Metanethol“.
- „ 666. Die neben Zeile 14—20 v. o. stehende Formel ist durch die nebenstehende zu ersetzen.
- 
- „ 1175, 2. Spalte nach Zeile 29 v. o. füge zu „— phenyläthylalkohol 544.“
- „ 1212, 1. Spalte, Z. 29 v. u. ist durch „Metanethol 525.“ zu ersetzen und vor Zeile 32 v. u. zu verschieben.
- „ 1233, 3. Spalte Zeile 4 u. 5 v. o. statt „1123“ lies „1124“.

Ergänzungswerk II Band 7.

- Seite 95, Tabelle 2, Zeile 7 v. u. Das Eutektikum im System mit Tetryl enthält nicht 26,7 Mol.-%, sondern 26,7 Gew.-% Campher.
- „ 172 Zeile 12 v. o. statt „Dibenzylamin“ lies „Benzylamin“.
- „ 282 „ 13 v. u. statt „Zimtsäurenitril“ lies „3-Nitro-zimtsäurenitril“.
- „ 430 „ 26—27 v. o. streiche ; STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 677“.
- „ 476 „ 21 v. u. statt „2,7,5'-Trichlor-[benzo-1':2':3,4-fluoren]“ lies „2,7,4'-Trichlor-[benzo-1':2':3,4-fluoren]“.

Ergänzungswerk II Band 8.

Seite 157 nach Zeile 14 v. u. schalte ein:

„7 a. α - [3 - Oxy - benzyliden] - propionaldehyd,
3 - Oxy - α - methyl - zimtaldehyd $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot$
 $CH : C(CH_3) \cdot CHO$.

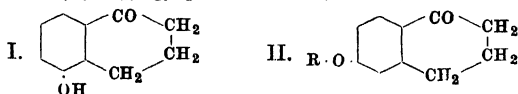
6-Nitro-3-methoxy- α -methyl-zimtaldehyd $C_{11}H_{11}O_4N =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$. B. Durch Kondensation
von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Propionaldehyd in
Gegenwart von Piperidin bei Zimmertemperatur und Kochen des
Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (WILLIMOTT, SIMPSON,
Soc. 1926, 2810). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: 115° bis
116°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und
konz. Salzsäure 6-Methoxy-3-methyl-chinolin.“

Seite 158 nach Zeile 14 v. o. schalte ein:

„8a. **5-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1), 5-Oxy-tetralon-(1)** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin bei partieller Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin unter Druck (SCHROETER, Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; *C.* 1922 IV, 158; *Frdl.* 14, 458). — Krystalle. *F.*: 156—157°. Löslich in Alkalien.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_9 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *F.*: 224° (SCHROETER, Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; *C.* 1922 IV, 158; *Frdl.* 14, 458).

8 b. **6-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 6-Oxy-tetralon-(1)** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel II (*R* = H).

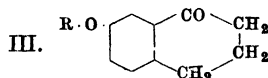


6-Methoxy-tetralon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel II (*R* = CH_3). *B.* Bei der Oxydation von 6-Methoxy-tetralin mit Chromessigsäure (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 460). — Prismen von angenehmem Geruch (aus Lignoïn). *F.*: 80°. Kp_{11} : 171°.

Oxim $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_9 : N \cdot OH$. *F.*: 133° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 460).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_9 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *F.*: 233° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 460).

8 c. **7-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 8-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 7-Oxy-tetralon-(1)** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel III (*R* = H). *B.* Durch Diazotieren von 7-Amino-tetralon-(1) in schwefelsaurer Lösung und Verköchen (v. BRAUN, *A.* 451, 43). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 159°. Löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol.



7-Methoxy-tetralon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III (*R* = CH_3). *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 7-Oxy-tetralon-(1) in alkal. Lösung (v. BRAUN, *A.* 451, 43). Aus γ -[4-Methoxyphenyl]-buttersäure durch Behandlung mit Aluminiumchlorid (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 460) oder durch Überführung in das Chlorid und folgende Destillation im Vakuum oder Behandlung mit Aluminiumchlorid in Petroläther (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 630). — Tafeln (aus Benzin + Benzol). *F.*: 60° (v. B.), 60—61° (K., SCH.), 63° bis 64° (J. D. R.). Sehr schwer löslich in Wasser (v. B.).

7-Acetoxy-tetralon-(1) $C_{12}H_{12}O_3$, Formel III (*R* = $CH_3 \cdot CO$). Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 82° (v. BRAUN, *A.* 451, 43).

7-Methoxy-tetralon-(1)-semicarbazon $C_{12}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_9 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *F.*: 222° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 460), 222—224° bei schnellem Erhitzen (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 630).“

Seite 285 Zeile 14—12 v. u. Der Passus „Gibt mit Acetanhydrid... umgewandelt wird.“ gehört in den Artikel β -3.4-Dimethoxy-benzaldoxim (Zeile 23—19 v. u.).

„ 455 „ 18 v. o. statt „4.6-Dioxy-isophthalaldehyddianils“ lies „2.4-Dioxy-isophthalaldehyddianils“.

„ 488 „ 20 v. u. statt „weinrote“ lies „blaugüne“.

„ 488 „ 4 v. u. statt „491“ lies „891“.

„ 493 „ 27 v. o. statt „in Wasser“ lies „in verd. Kalilauge“.

- Seite 505 Zeile 8—9 v. o. streiche „oder beim Behandeln mit 2 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure“.
 „ 518 „ 14 v. o. statt „2,5-Bis-[3,5-dibrom-4-oxy-benzoyl]-terephthalsäure(?)“ lies „2,5-Bis-[2,5-dibrom-4-oxy-benzoyl]-terephthalsäure(?)“.

Hauptwerk Band 9.

- Seite 424 Zeile 12 v. u. statt „2 Mol.-Gew.“ lies „1 Mol.-Gew.“; statt „1 Mol.-Gew.“ lies „2 Atomen“.
 „ 908 „ 22—27 v. o. Die als Mononitril der β -m-Tolyl-glutaconsäure formulierte Verbindung ist als 2,6-Dioxy-4-m-tolyl-pyridin erkannt (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1929, 1075).
 „ 909 Textzeile 10—7 v. u. Die als β -Methyl- α -benzyl-glutaconsäure- γ -nitril formulierte Verbindung ist als 2,6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin erkannt (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1929, 1075).
 „ 911 Zeile 28—32 v. o. Die als β -[4-Isopropyl-phenyl]-glutaconsäure- γ -nitril formulierte Verbindung ist als 2,6-Dioxy-4-[4-isopropyl-phenyl]-pyridin erkannt (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1929, 1075).
 „ 996 „ 10—7 v. u. Zur Struktur der als 1,2,3,6-Tetramethyl-4,5-dicyan- $\Delta^{3,5}$ -dihydrophthalsäure formulierten Verbindung vgl. H 21, 166.
 „ 996 „ 4—1 v. u. Zur Struktur der als 3,6-Dimethyl-1,2-diäthyl-4,5-dicyan- $\Delta^{3,5}$ -dihydrophthalsäure formulierten Verbindung vgl. H 21, 167.
 „ 997 „ 3—6 v. o. Zur Struktur der als 3,6-Dimethyl-1,2-dipropyl-4,5-dicyan- $\Delta^{3,5}$ -dihydrophthalsäure formulierten Verbindung vgl. H 21, 168.

Ergänzungswerk II Band 9.

- Seite 77, Tabelle 1. Die Eutektika im System mit p-Toluidin enthalten nicht 28 und ca. 56 Gew.-%, sondern 28 und ca. 54 Mol.-% Benzoesäure.
 „ 437 Zeile 3 und 20 v. o. statt „ $C_{11}H_{10}O_3N$ “ lies „ $C_{11}H_{10}O_2 + NO_2$ “.
 „ 449 „ 17 v. o. statt „60 Gew.-%“ lies „40 Gew.-%“.
 „ 463 „ 19—21 v. o. statt „ $[M]_D^{20}$: —323° . . . B., R., SP.“ lies „ $[M]_D^{20}$: —201° (Benzol; c = 5).“
 „ 690 „ 29 v. u. statt „B. 54, 15“ lies „B. 57, 15“.

Ergänzungswerk I Band 11/12.

- Seite 287 Zeile 20 v. o. statt „2 Atome“ lies „4 Atome“.
 „ 357 „ 17 v. u. statt „6-Chlor-3-nitro-acetanilid“ lies „6-Chlor-2-nitro-acetanilid“.

Hauptwerk Band 17.

- Seite 327, 4. Zeile der Anm. 1 statt „B. 64, 67, 934“ lies „B. 64, 67, 943“.

Hauptwerk Band 28 (General-Sachregister).

- Seite 214, 2. Spalte, Zeile 1 v. o. statt „Benzamidsulfimidithiocarbamidsaures“ lies „Benzamidsulfimidithiocarbonsaures“.
 „ 388, 2. „ 20 v. o. statt „Brommethylbenzol“ lies „Brommethyl-“.
 „ 475, 1. „ 4 v. u. statt „28, 336“ lies „9, 336“.
 „ 794, 1. „ 27 v. u. statt „Dinitro-stilben“ lies „Dinitromethyl-stilben“.
 „ 951, 2. „ 17 v. o. statt „9, 612“ lies „10, 612“.
 „ 998, 2. „ Die in Zeile 4—5, 6, 9, 10, 12, 13 und 15 v. o. angegebenen Seitenzahlen sind in Klammern zu setzen.
 „ 1186, 2. „ Zeile 6 v. o. statt „9 (538)“ lies „9, 538“.

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before

Return Date	Return Date